

Modifikace částicových plniv pomocí mikrovlnami asistované solvotermální syntézy Ag-ZnO

Bc. Miroslav Koudelníček

Diplomová práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Miroslav KOUDELNÍČEK**
Osobní číslo: **T10906**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Modifikace částicových plniv pomocí mikrovlnami asistované solvotermální syntézy Ag-ZnO**

Zásady pro vypracování:

Rešeršní část:

- 1. Vlastnosti Ag, ZnO a hybridních materiálů na jejich bázi, příklady použití.**
- 2. Příprava Ag-ZnO.**
- 3. Mikrovlnná syntéza se zvláštním zaměřením na Ag-ZnO**
- 4. Metody charakterizace prášků a jejich vlastností**
- 5. Rozpracování zadání práce do konkrétních cílů a plán experimentu pokud možno přispět k objasnění mechanismu reakce v podmínkách disperze částicového plniva.**

Praktická část:

- 1. Příprava Ag-ZnO pomocí MW syntézy (otestovat zvolené postupy vedoucí k různým strukturám produktu)**
- 2. Modifikace částicových plniv pomocí MW syntézy Ag-ZnO (získat modifikovaný/né produkt/ty).**
- 3. Charakterizace připravených materiálů.**
- 4. Zpracování, vyhodnocení a diskuze výsledků, závěr.**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

KARUNAKARAN, C; RAJESWARI, V; GOMATHISANKAR, P. Optical, Electrical, Photocatalytic, and Bactericidal Properties of Microwave Synthesized Nanocrystalline Ag-ZnO and ZnO. *Solid State Sciences*, May, 2011, Vol.13(5), P.923(6). 2011, vol. 13, no. 5923. ISSN:1293-2558

Xiao-Yun; ZHOU, Yu-Ming; SUN, Yan-Qing; CHEN, Jing; WANG, Zhi-Qiang. Preparation and Characterization of Ag/ZnO Composites Via a Simple Hydrothermal Route.(Report). *Journal of Nanoparticle Research: An Interdisciplinary Forum for Nanoscale Science and Technology*, July, 2009, Vol.11(5), P.1159(8). 2009, vol. 11, no. 51159. ISSN:1388-0764

ZHOU, Guang; DENG Jiancheng. Preparation and Photocatalytic Performance of Ag/ZnO Nano-composites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2007, Vol.10(2-3), P.90-96. 2007, vol. 10, no. 2-3 s. 90-3),. ISSN:1369-8001.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Pavel Bažant

Centrum polymerních materiálů

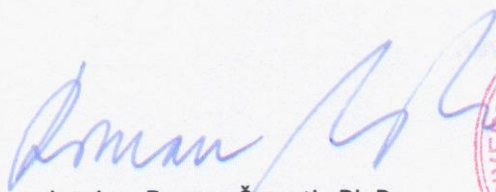
Datum zadání diplomové práce:

10. února 2012

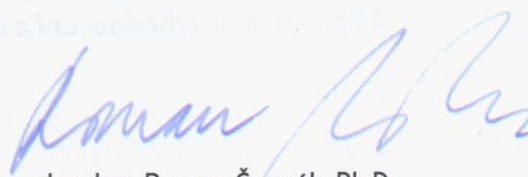
Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2012

Ve Zlíně dne 10. února 2012



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




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

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 14. 5. 2012



.....

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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Diplomová práce popisuje přípravu Ag-ZnO částic pomocí mikrovlnné energie s následnou modifikací různých materiálů. V teoretické části jsou popisovány základní charakteristiky Ag a ZnO částic a jejich příprava. Dále je pak objasněn princip mikrovlnného ohřevu a nakonec je popisována modifikace různých materiálů pomocí Ag-ZnO částic. Praktická část se zabývá přípravou různých Ag-ZnO struktur s následnou modifikací vybraných materiálů. U připravených vzorků byly provedeny následující metody zahrnující SEM, EDS, XRD, FTIR, které sloužily k lepšímu popisu struktury a vlastností.

Klíčová slova: Ag-ZnO, modifikace, mikrovlnná syntéza

ABSTRACT

Diploma of thesis describes the preparation of Ag-ZnO particles using microwave energy with the subsequent modification of various materials. In the theoretical part are described the basic characteristics of Ag and ZnO particles and their preparation. It is understood the principle of microwave heating and finally the modification of various materials using Ag-ZnO particles. The practical part deals with the preparation of Ag-ZnO structures with subsequent modification of selected materials. The prepared sample were conducted following methods including SEM, EDS, XRD, FTIR, which serve to better describe the structure and properties

Keywords: Ag-ZnO, modification, microwave synthesis

Poděkování:

Rád bych poděkoval svému vedoucímu diplomové práce Ing. Pavlovi Bažantovi za pomoc při provádění experimentů, za cenné rady, diskuse a za pomoc při měření experimentální části a během zpracování mé diplomové práce.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Jakubovi Sedlákovvi za zasvěcení do problematiky týkající se infračervené spektroskopie, Ing. Miroslavu Pastorkovi za změření dat a konzultace při vyhodnocení XRD spekter a za další cenné rady. V neposlední řadě bych rád poděkoval Bc. Janě Bartošové za snímkování na skenovacím elektronovém mikroskopu.

Tato práce byla podpořena Interní grantovou agenturou Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (gran č. IGA/FT/2012/42).

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 NANOČÁSTICE	12
1.1 NANOČÁSTICE ZnO.....	12
1.2 NANOČÁSTICE Ag	13
1.3 Ag-ZnO	14
2 MIKROVLNNÉ ZÁŘENÍ	15
2.1 MECHANISMY MIKROVLNNÉHO OHŘEVU	15
2.2 TECHNIKY MIKROVLNNÝCH SYNTÉZ	17
2.3 VÝHODY A NEVÝHODY MIKROVLNNÝCH SYNTÉZ	18
3 SYNTÉZA NANOČÁSTIC	20
3.1 MIKROVLNNÁ SYNTÉZA ZnO NANO-MIKROČÁSTIC	20
3.2 MECHANISMUS RŮSTU KRYSTALŮ ZnO.....	23
3.3 MIKROVLNNÁ SYNTÉZA NANOČÁSTIC STŘÍBRA	23
4 MIKROVLNNÁ SYNTÉZA Ag-ZnO	26
4.1 MODIFIKACE POMOCÍ Ag-ZnO.....	26
5 METODY CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ	28
5.1 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	28
5.2 ENERGIOVĚ DISPERZNÍ SPEKTROSKOPIE (EDS)	29
5.3 RENTGENOMETRICKÉ METODY	29
5.4 FTIR – METODA DIFÚZNÍ REFLEKTANCE (DRIFT).....	30
6 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	31
II PRAKTICKÁ ČÁST	32
7 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	33
8 MW APARATURY	34
8.1 OTEVŘENÝ MIKROVLNNÝ SYSTÉM.....	34
8.2 TLAKOVÝ MIKROVLNNÝ SYSTÉM	35
9 PŘÍPRAVA VZORKŮ	36
9.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ V OTEVŘENÉM SYSTÉMU.....	36
9.1.1 Příprava bi-pyramidických struktur (SÉRIE 1).....	36
9.1.2 Příprava hierarchických struktur (SÉRIE 2)	37
9.1.3 Příprava ZnO mikrohvězdic, následná modifikace stříbrem (SÉRIE 3).....	38
9.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ V TLAKOVÉM SYSTÉMU - (SÉRIE 4).....	40
9.3 MODIFIKACE POVRCHŮ NOSIČŮ Ag-ZnO ČÁSTICEMI - (SÉRIE 5)	41
10 VÝSLEDKY	42
10.1 SEM.....	42
10.2 EDS ANALÝZA	51
10.3 XRD ANALÝZA	63
10.4 FTIR – METODA DIFÚZNÍ REFLEKTANCE (DRIFT)	69
11 DISKUSE	73

ZÁVĚR	76
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	78
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	83
SEZNAM OBRÁZKŮ	84
SEZNAM TABULEK.....	87

ÚVOD

Mikro-nanočástice ZnO a nanočástice Ag, se řadí mezi materiály, kterým je v poslední době věnována velká pozornost z důvodu jejich unikátních vlastností. Snahou mnoha výzkumů je tyto dva materiály kombinovat, přičemž vzniká Ag-ZnO hybridní materiál. Tyto materiály tvořící kombinaci Ag-ZnO jsou široce využívány v chemických a biologických senzorech, elektronických a fotoelektronických zařízeních a vykazují i značnou antibakteriální aktivitu.

Pomocí těchto Ag-ZnO hybridních materiálů se dají připravovat modifikované přírodní i syntetické materiály, přičemž vznikají Ag-ZnO kompozity využitelné v různých aplikačních odvětvích. Nicméně příprava nanokompozitních materiálů způsobuje celou řadu problémů, které mohou vést ke ztrátě funkce „nano“ v důsledku vzniku aglomerátů a snížení antibakteriální aktivity. Jednou z možností přípravy jak si udržet požadované vlastnosti může být mikrovlnný ohřev, který poskytuje rychlou a efektivní přípravu těchto kompozitních materiálů.

Diplomová práce se zabývá přípravou Ag-ZnO hybridních částic pomocí mikrovlnné syntézy v otevřeném i uzavřeném systému s cílem modifikovat povrchy přírodních i syntetických materiálů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

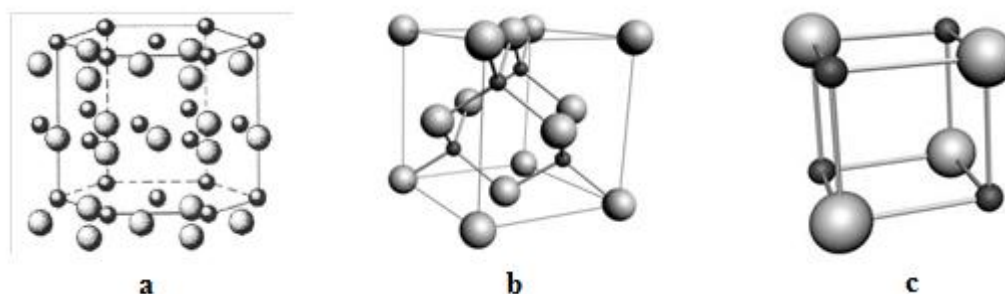
1 NANOČÁSTICE

Částice, které mají alespoň jeden rozměr v nanometrech [1]. I přesto, že jsou to malé částice, mají velký povrch v porovnání s objemem, a vykazují větší chemickou reaktivitu. Mají široké využití v mnoha odvětvích lidské činnosti, např. medicína, průmysl, ekologie, potravinářství. Zefektivňují proces výroby, šetření surovin. Pro aplikace není důležitý jen tvar nanočástic, ale také jejich velikost [2].

1.1 Nanočástice ZnO

Nanočástice oxidu zinečnatého jsou v poslední době intenzivně zkoumaný materiál, především díky jejich specifickým vlastnostem, které předurčují jejich používání v mnoha aplikacích [3].

Existují tři základní typy krystalových struktur ZnO. Nejběžnější a nejstabilnější je hexagonální struktura Wurtzitova (Obr. 1a) [4]. Dále pak metastabilní krychlová struktura zinceblende (Obr. 1b) [5] a třetí krychlová struktura rock-salt, která je stabilní jen za vysokého tlaku, okolo 2 GPa (Obr. 1c) [5].



Obr. 1 – a) Wurtzitova struktura [4], b) Zinceblende struktura, c) Rock-salt struktura [5]

Morfologii částic ZnO lze řídit technikou prováděné syntézy, procesními podmínkami, prekurzory, pH systému nebo koncentrací reaktantů. Na základě těchto podmínek lze získat širokou škálu tvarů např. tyčinky, trubičky, pásky, vlákna, bubínky, jehličky, květinčky atd. [3, 5].

ZnO je piezoelektrický polovodič s velkým elektromechanickým vazebným koeficientem (piezoelektrické krystaly mohou přeměnit mechanickou energii na elektrický signál a naopak). Další aplikací mohou být rezonátory, kontrolování pohybu hrotu u sondy skenovacího mikroskopu, vzduchové nebo kapalinové vibrační senzory [3]. Povrchové vlastnosti částic ZnO hrají důležitou roli v různých oblastech. Např. v senzorech, katalýze, nebo op-

toelektronice. V poslední době se studují ZnO mikro a nanočástice pro využití, jako jsou LED, transparentní tranzistory, solární články a paměťová zařízení [3].

ZnO ve formě nanočástic se dá využít v široké škále kosmetických výrobků. Např. různé krémy, masti, hydratační mléka atd. ZnO je foto-stabilní a absorbuje UV záření v širokém rozsahu spekter. Účinně tlumí UVA (320-400 nm) i UVB (290-320 nm) záření [3,6,7]. Útlum UV záření závisí na velikosti ZnO částic (optimální 20-30 nm). TiO₂ také účinně tlumí UVA a UVB záření, ale v UVA je méně účinný než ZnO, navíc má vyšší index lomu než ZnO a tím pádem se obtížně začleňuje do transparentních výrobků [7].

ZnO nanočástice také vykazují určitou antibakteriální aktivitu [3, 8, 9, 10]. Bylo zjištěno, že nanočástice ZnO mají lepší předpoklady k ničení bakterií než mikročástice [8]. Může být použit také v šamponech proti lupům a při léčbě plenkové vyrážky [3].

1.2 Nanočástice Ag

Díky svým unikátním, optickým, katalytickým a biologickým vlastnostem nacházejí nanočástice stříbra široké využití nejen v laboratorním měřítku, ale i v běžné lidské praxi [11]. Antibakteriální aktivitu stříbra znali již staří Egypťané, kteří používali jeho sloučeniny k léčbě infekcí. Díky objevu antibiotik se přestaly používat tyto sloučeniny v humánní medicíně, pravděpodobně i kvůli jejich toxicitě, přičemž typickými projevujícími se příznaky byly změny barvy pokožky. Odolnost bakterií vůči klasickým antibiotikům stále stoupá, a proto vzrůstá zájem o nová a lepší antibiotika, které by mohli obsahovat i nanočástice stříbra. Antibakteriální aktivita je silně závislá na velikosti nanočástic a vzrůstá s poklesem jejich rozměru, ale mimo rozměr zde záleží i na morfologii částic. Ukazuje se, že při běžných aplikacích, nedochází k závažným intoxikačním problémům, protože obzvláště ková forma stříbra vykazuje na rozdíl od iontové poměrně nízkou cytotoxicitu a vysokou biokompatibilitu [12].

Unikátních optických a elektrických vlastností nanočástic stříbra, ale také jejich rozměrů, by se dalo využít v mikro a nanoaplikacích v elektronice. Další možností stříbra nabízí syntéza stříbrných nanodrátků pokrytých izolační vrstvou SiO₂, které jsou rovněž vhodné pro konstrukci mikroelektronických obvodů [12].

Nanočástice stříbra mají velký povrch a vysokou povrchovou energii, a proto by mohly být využity i v oblasti katalýzy. Jsou vhodnými katalyzátory pro oxidaci organických látek [12].

1.3 Ag-ZnO

Jak už bylo řečeno v předchozích odstavcích nanočástice ZnO a Ag mají řadu unikátních vlastností i proto je zde snaha tyto materiály kombinovat a tím pádem ještě vylepšit jejich původní vlastnosti.

Kromě optických, elektrických a fotokatalytických vlastností nanočástic Ag-ZnO [13] byly studovány také antibakteriální vlastnosti [13, 14]. Antibakteriálními nanočásticemi Ag-ZnO lze modifikovat povrchy kompozitních, přírodních nebo polymerních materiálů, s cíleným využitím v medicínských aplikacích. Jako např. polymery - PVC, PP vlákna, přírodní materiály – celulóza, vlna. Více o modifikaci Ag-ZnO v části 4.1

Antibakteriální vlastnosti ZnO a Ag-ZnO nanokrystalů připravených mikrovlnou syntézou studovali Karunakaran a kolektiv [13]. K porovnání výsledků antibakteriální aktivity použili také komerční nanočástice ZnO. Bylo zjištěno, že větší antibakteriální činnost vykazují mikrovlnami syntetizované oxidy a také zlepšení antibakteriální účinnosti po přidavku stříbra. I zde může malá velikost krystalů a velká plocha povrchu přispět ke zvýšení antibakteriální aktivity.

V několika studiích bylo prokázáno, že antibakteriální aktivita nanočástic Ag-ZnO je vyšší než jednotlivých částic Ag a ZnO [15].

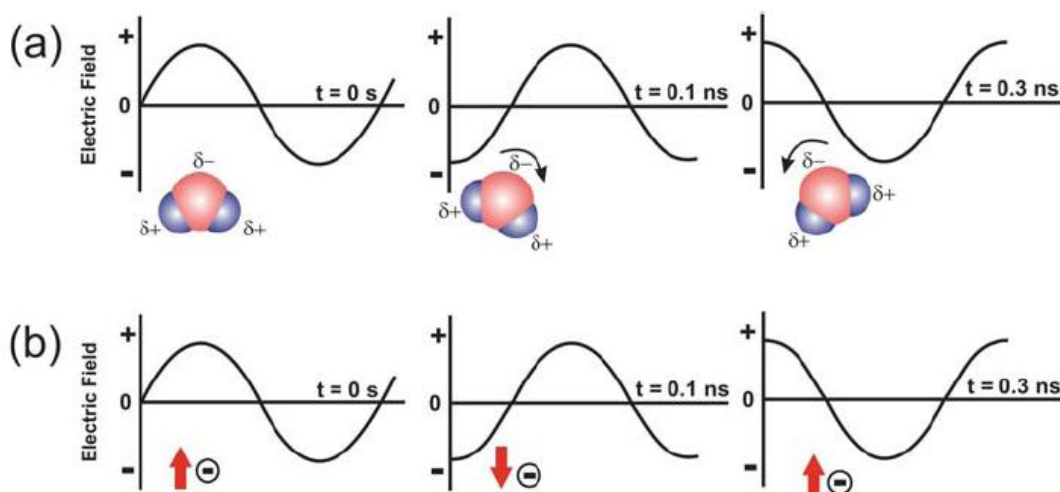
2 MIKROVLNNÉ ZÁŘENÍ

Mikrovlnná technika se řadí mezi poměrně mladé technické obory [16]. Mikrovlnné záření je elektromagnetické záření o frekvenčním rozsahu 0,3 – 300 GHz, což odpovídá vlnovým délkám 1mm až 1m [17, 18, 19]. V elektromagnetickém spektru je mikrovlnné záření lokalizováno mezi infračerveným zářením a radiovými vlnami [18]. Je to neionizační nedestruktivní záření o nízké energii (10^{-3} eV), které není při nízkých výkonech škodlivé pro živý organismus [20]. Všechny mikrovlnné trouby pracují na frekvenci 2,45 GHz, což odpovídá vlnové délce 12,2 cm. Volba této frekvence se zdá být ideální, protože nezasahuje do frekvence telekomunikací, bezdrátových sítí, mobilních telefonů a je ideální pro kuchyňské mikrovlnné trouby [17]. Vzhledem k vlnové délce 12,2 cm, nemůžou mikrovlny utíkat malými otvory, jako jsou např. dvířka mikrovlnné trouby [20]. Je patrné, že tato frekvence (2,45 GHz) není optimalizovaná pro ohřev vody, protože voda má v kapalném stavu mnohem vyšší rezonanční frekvenci (18 GHz) a proto k nejučinnější přeměně mikrovlnné energie na tepelnou by došlo právě v této frekvenční oblasti. Mikrovlnná chemie je založena na efektivním dielektrickém ohřevu, tj. na schopnosti specifického materiálu (např. rozpouštědla) absorbovat mikrovlnnou energii a převést ji na energii tepelnou [17].

Mikrovlny jsou generovány magnetronem, poté se vedou vlnovodem do prostoru trouby. Zde se mikrovlny rozptýlí, odrážejí se od stěn trouby a tím vytvářejí mikrovlnné pole. Mikrovlny se spotřebovávají pohlcením v absorpčních materiálech, přičemž vzniká teplo. Pokud se ale v mikrovlnném poli vyskytuje materiál, který nemá absorpční schopnosti, mikrovlny se nemají kde pohltit a tím pádem dochází ke zpětnému odrazu do magnetronu a dochází ke snížení jeho životnosti [20].

2.1 Mechanismy mikrovlnného ohřevu

Zahřívací mechanismus zahrnuje dva hlavní procesy a to dipólovou polarizaci a iontové (kondukční) vedení. Působení mikrovln na vzorek vede ke sblížení dipólů (Obr. 2a) nebo iontů (Obr. 2b) v elektrickém poli [17, 21].



Obr. 2 – Mechanismy MW ohřevu: a) dipólová polarizace, b) iontové vedení [17]

a) Dipólová polarizace

Nastává u materiálů, jejichž molekuly obsahují permanentní dipól, např. molekula vody [18]. Elektromagnetické záření vytváří oscilační pole a dipóly a ionty se pokouší přeorientovat v elektrickém poli. Jestliže dipól nemá dostatek času, aby se přeorientoval (tj. frekvence pole je mnohem vyšší než doba odezvy dipólů) nebo snadno drží krok se změnami pole (tj. čas změny směru elektrického pole je delší než čas odezvy dipólů) pak nenastane žádné ohřívání. Frekvence 2,45 GHz leží mezi těmito dvěma extrémními případy. Rotace polárních molekul v kapalině se začnou opožďovat za oscilacemi elektrického pole. Toto je popisováno jako dielektrické ztráty, což je množství vstupní mikrovlnné energie, která se ztratí ve vzorku, než se rozptýlí jako teplo [17, 19].

b) Iontové (kondukční) vedení

V případě iontového vedení, se rozpuštěné nabitě částice pohybují tam a zpět (oscilují) a pod vlivem záření se sráží se sousedící molekulou a tak vytvářejí teplo [17]. Pod vlivem elektrického pole se zvyšuje pohyb iontů v roztoku, zvětšuje se intenzita srážek a kinetická energie se převádí na teplo. Je důležité si uvědomit, že mechanismus iontového vedení představuje mnohem silnější účinek než dipólová polarizace s ohledem na generující se teplo, které má samozřejmě velké důsledky na syntézu nanočástic v iontových kapalinách [18, 19, 22].

Existují dva parametry charakterizující dielektrické vlastnosti látky. První z nich je dielektrická konstanta ϵ' , která popisuje schopnost látky být polarizována elektrickým polem. Druhým parametrem jsou dielektrické ztráty ϵ'' , s nimiž se elektromagnetické záření mění

v teplo. Poměr těchto dvou parametrů $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ (ztrátový faktor) poskytuje měření látek schopných přeměnit elektromagnetickou energii na teplo o dané frekvenci a teplotě. Čím vyšší je ztrátový faktor, tím je absorpce mikrovln účinnější a tím pádem je i rychlejší ohřev. Hodnoty ztrátového úhlu (faktoru) nezávisí jen na frekvenci a teplotě, ale také na penetrační hloubce (hloubce průniku mikrovln), která je definována jako místo, kde se nachází 37 % z původní síly mikrovlnného záření. Rozpouštědla s relativně vysokým ztrátovým faktorem jsou charakterizována krátkými penetračními hloubkami, a tudíž je účinně vytápěna pouze vnější vrstva materiálu. Pro čistou vodu a většinu organických rozpouštědel ztrátový faktor klesá s teplotou (tj. absorpce mikrovlnného záření klesá s teplotou). Z praktického hlediska to znamená, že mikrovlnný ohřev při vyšších teplotách může být obtížný [17, 19, 22].

2.2 Techniky mikrovlnných syntéz

a) otevřené systémy

Hlavními důvody pro používání otevřených mikrovlnných systémů určených v minulosti jen pro ohřev potravin je, že jsou snadno k dostání a jsou levné. Přesto používání otevřených mikrovlnných systémů se může jevit jako rizikové, (exploze, vyvření rozpouštědel do prostoru mikrovlnné pece). Jediným způsobem jak se vyvarovat těmto problémům bylo, nepoužívat při reakci žádné rozpouštědlo, ale provádět reakci na pevném nosiči, jako jsou např. jíly, oxidy hliníku nebo silika [18].

b) reflux systémy

Refluxní chladicí systém byl vyvinut ve snaze používat při syntéze rozpouštědla bez nebezpečí exploze. Syntéza probíhá za atmosférického tlaku, odpařené rozpouštědlo cirkuluje v refluxním systému, kde kondenzuje a vrací se zpět do reakční nádoby uvnitř mikrovlnné pece, což vede k samovolnému promíchání materiálu, přičemž nedochází ke ztrátám rozpouštědla a ke změně koncentrace a navíc se udržuje teplota, která se nemůže zvýšit o více jak 26 °C nad konvenční teplotu varu rozpouštědla. Pokud se látka, během procesu ohřeje nad teplotu varu rozpouštědla, je proces do jisté míry urychlen. Tento efekt má rozdílné účinky, než ten, který se provádí při vyšších teplotách [18, 19]. Nevýhodou této metody je dosažení maximální teploty, která je o několik stupňů vyšší jak teplota zvoleného rozpouštědla. Proto se na trh dostaly tlakové (uzavřené) MW systémy, které dokážou ohřát materiál vysoko nad teplotu varu rozpouštědla.

c) tlakové systémy

Reakce prováděné pod tlakem trpí z prudké rychlosti ohřívání. Nicméně díky nedostatečné kontrole se reakce v těchto systémech stávaly dříve nepředvídatelné a často docházelo k explozím. V dnešní době, moderní přístroje při běžící syntéze pod tlakem tyto problémy překonávají. Většina takových systémů je vybavena dobrou regulací teploty a tlaku. Tato technika je jednoduchý způsob provedení rychlé syntézy a je nejvšestrannější z výše prezentovaných systémů, ale doposud nebyla značně prozkoumána [22]. Nevýhodou v uzavřeném systému jsou práce se silnými zásadami či kyselinami, práce s látkami, které při rozkladných reakcích generují vysoký tlak, kdy hrozí poničení nádoby a také materiály, na kterých se může lokálně generovat teplo např. mikročástice ulpěná na stěně s následkem propálení (rozleptání) reakční nádoby.

d) kontinuální průtokový systém

Jestliže je výsledek reakce silně závislý na teplotním profilu reakční směsi, je rozhodující udržovat ten samý ohřívací profil i při velkoobjemových reakcích. Např. jestli máme 3 ml rozpouštědla zahřátého na 150 °C po dobu 20 s s použitím mikrovlnného záření o výkonu 300 W, bude nezbytné použít výkon minimálně 30 kW na 150 ml stejného rozpouštědla k tomu, aby se udržel stejný teplotní profil. Vysoký výkon mikrovlnného zařízení se široce využívá pro nesyntetické procesní účely, ale je velký a často nevyhovující při chlazení větších objemů jak 500 ml a proto musí být použity mikrovlnná zařízení s více dutinami. Jedná se o systém, ve kterém jsou činidla čerpána přes mikrovlnou dutinu, dovolující odčerpat jen tu část vzorku, která má být ozářena. Takto se udrží stejný tepelný profil, dokonce i pro velkoobjemové syntézy. Hlavní nevýhodou je, že látky, které se nestihnou rozpustit, mohou způsobovat ucpání systému, které vede k zastavení toku [18].

2.3 Výhody a nevýhody mikrovlnných syntéz

Většina syntéz anorganických nanočástic probíhá v kapalně fázi ohříváním buď pomocí externího zdroje tepla (olejová lázeň), topného pláště nebo laboratorní pece, jako je v případě vodních a solvotermálních reakcí. Takové ohřívání je pomalé a poněkud neefektivní, neboť závisí na konvekčním proudu a na tepelné vodivosti různým materiálů a látek. Často je také teplota reakční nádoby vyšší než teplota reakční směsi. Na druhé straně mikrovlnné záření vytváří efektivní vnitřní ohřev a zvýšení teploty v celém objemu současně a jednotně. Mikrovlnný dielektrický a konvenční tepelný ohřev jsou zcela odlišné procesy, a

proto je problematické porovnat výsledky získané z těchto dvou metod. Mikrovlnný ohřev může poskytnout ve srovnání s konvenčním ohřevem tyto výhody:

- Vysoké rychlosti ohřevu, čímž se zvyšuje reakční rychlost.
- Nepřímý kontakt mezi zahřívacím zdrojem a reaktanty nebo rozpouštědly.
- Excelentní kontrola reakčních parametrů, které jsou důležité nejen na kvalitu výrobku, ale také na bezpečnost reakce.
- Selektivní vytápění, pokud reakční směs obsahuje látky s různými absorpčními vlastnostmi.
- Vyšší výnosy a lepší selektivita v důsledku snížení vedlejších reakcí.
- Zlepšení reprodukovatelnosti, automatizace a výkonnost syntéz.

Většina výhod souvisí s organickou syntézou, nicméně mnoho z výše vyjmenovaných platí také pro syntézu anorganických nanočástic [17].

Mikrovlnná chemie má také mnoho nevýhod. Jedním z hlavních nedostatků jsou vysoké náklady vyhrazené mikrovlnným reaktorům, které se mohou pohybovat v rozsahu několika desítek tisíc Euro. Další nevýhodou je krátká penetrační hloubka mikrovlnného záření do kapalného média, která omezuje velikost celého reaktoru. Dalším problémem, který se týká i syntézy nanočástic je obtížné sledování jejich tvorby [17]. Měření teploty je další problémem u mikrovlnného ohřevu a také nehomogenita mikrovlnného pole [20].

3 SYNTÉZA NANOČÁSTIC

3.1 Mikrovlnná syntéza ZnO nano-mikročástic

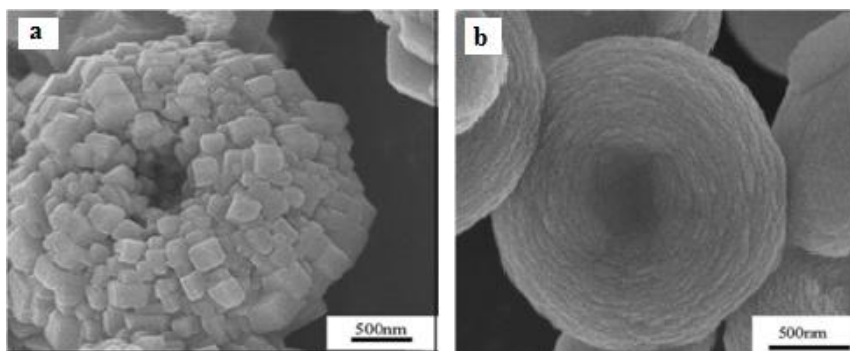
Syntéza nanočástic pomocí mikrovlnného záření může probíhat hydrotermální cestou [23, 24], kde jako rozpouštědlo slouží voda nebo solvotermální cestou [25], kde se nepoužívá voda, ale jiné rozpouštědlo. Příprava nanočástic ZnO probíhá většinou v mikrovlnné peci za atmosférického tlaku [23, 26, 27].

Pomocí mikrovlnami asistované syntézy lze získat celou řadu různých tvarů. Kromě jedno-rozměrných (1D) struktur např. tyčinky, jehličky [28], můžeme dosáhnout i mikrostruktur jako jsou hexagonální disky, hvězdy, koule a tvary připomínající létající talíře [28]. Dají se připravit i tvary květin [23]. Růst a tvar zmiňovaných struktur závisí na různých vlivech.

a) vliv teploty

V otevřených systémech lze dosáhnout maximálních teplot v závislosti na zvoleném rozpouštědle, kdežto v uzavřených tlakových systémech lze dosáhnout o dost vyšších teplot. Z tohoto důvodu může být zajímavé sledovat vliv teploty v obou systémech.

J. Liang a kolektiv [29] studovali vliv teploty na růst ZnO mikročástic. Při jejich experimentech bylo zjištěno, že při teplotě 180 °C mají nanočástice ZnO tendenci vyvíjet se do krychlových tvarů a utvořit hierarchickou sférickou mikrostrukturu ZnO. Pokud však reakce běží při nižší teplotě (95 °C), nano submikro jednotky ZnO se zmenšují až na 20-30 nm a sbalují k sobě (Obr. 3a, 3b) [29].

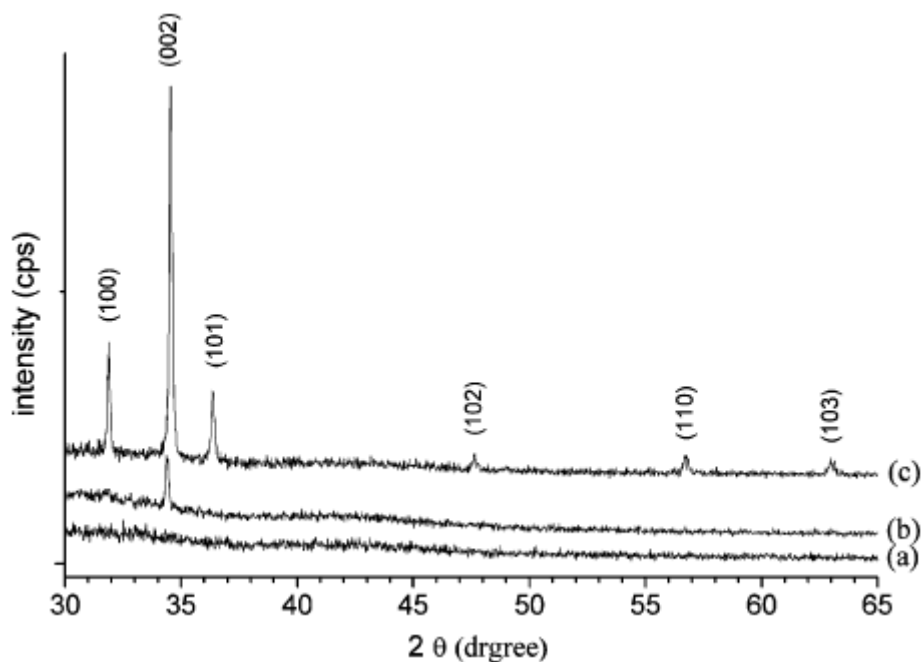


Obr. 3 – a) Struktura ZnO získaná při 180 °C, b) Struktura ZnO získaná při 95 °C [29]

b) vliv času

Čas je dalším parametrem, který je velmi důležitý pro tvorbu nanočástic. Ovlivňuje především tvorbu krystalické fáze ZnO. Při krátkých časech reakce převažuje spíše fáze amorfní,

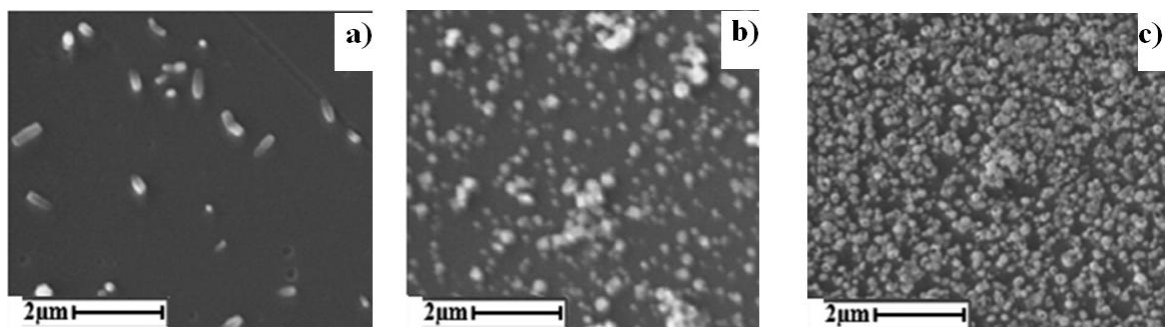
kdežto při delších dobách reakce převažuje krystalická fáze (Obr. 4) [30]. Se zvyšováním doby reakce dochází také ke změnám morfologie a velikosti nanočástic [30, 31].



Obr. 4 – Závislost tvorby krystalické fáze na době reakce [30]

c) vliv koncentrace prekurzorů

Velikost a morfologie ZnO nanočástic je také ovlivněna koncentrací Zn^{2+} iontů, jak je uvedeno v [31], které vznikají např. z prekurzoru $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$. Se zvyšováním koncentrace prekurzorů dochází ke zvýšení počtu nukleačních jader, což má za následek snižování průměru nanočástic (Obr. 5) [31]

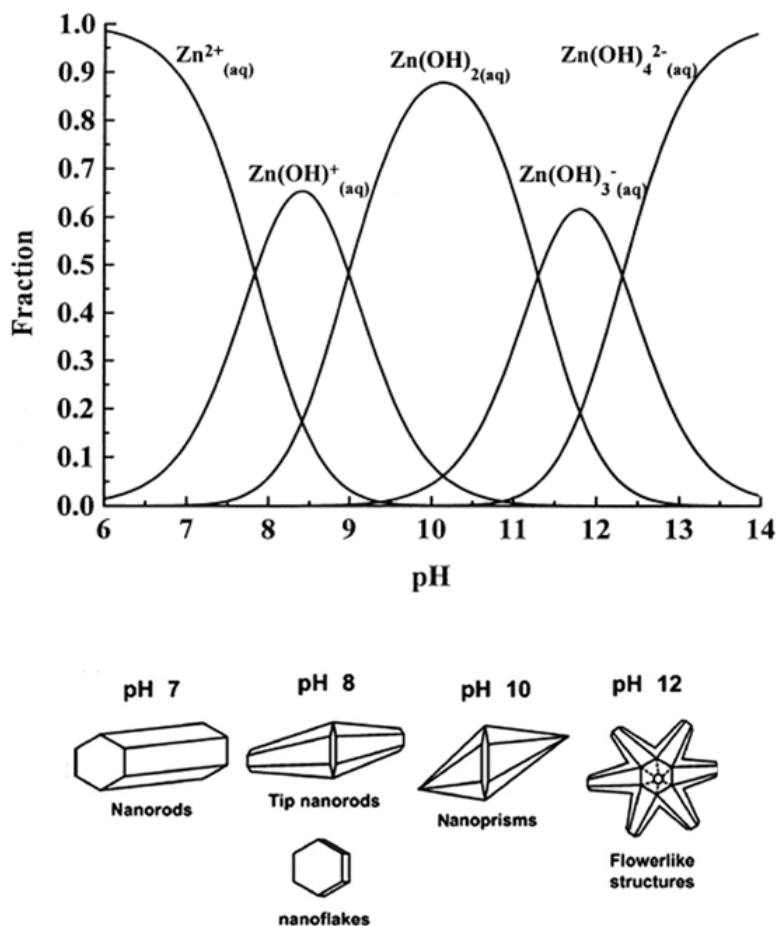


Obr. 5 – koncentrace Zn^{2+} a) 0,001 M; b) 0,01M; c) 0,1M [31]

d) vliv pH

Změnou pH roztoku lze také ovládat morfologie ZnO nanočástic. Rozpustnost oxidů a hydroxidů je silně závislá na pH. Pokud koncentrace Zn^{2+} iontů klesá nebo roste s měnícím

se pH, můžou kationty Zn^{2+} ve vodném prostředí vytvářet hydroxylové komplexy jako např. $[Zn_4(OH)_4]^{4+}_{(aq)}$, $[Zn_2(OH)]^{3+}_{(aq)}$ a tím ovlivňovat vznikající zinečnatou strukturu, [32] jak je patrné z obrázku 6 [32, 33].



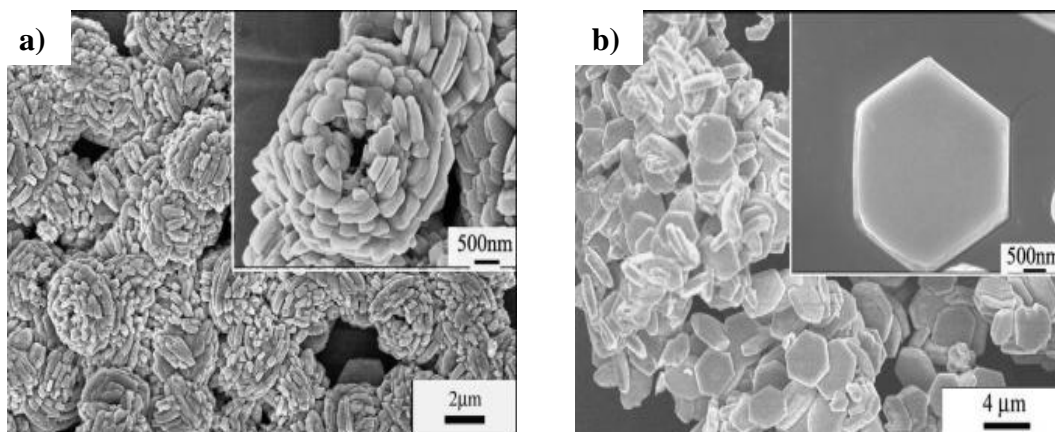
Obr. 6 – Vliv pH roztoku na formování Zn struktur [32, 33]

Změny v architektuře ZnO vznikají v důsledku srážecího mechanismu oxidu. Nanotyčinky např. vznikají, když je $Zn(OH)_2$ středně stabilní a nanotrubičky vznikají, když je $Zn(OH)_2$ termodynamicky nestabilní. Malé ZnO krystaly jsou produkovány v roztoku, jehož pH se pohybuje okolo hodnoty 7 - 8. Se zvýšením pH na 10 - 12 vznikají složitější struktury jako mikrostruktury připomínající „pivoňky, hvězdice“. To naznačuje, jaké pH roztoku lze použít ke kontrole ZnO nanostruktury. [33]

e) vliv citranu a HMT na růst ZnO struktury

Citran je důležitý ligand a tvoří silné komplexy i s ionty Zn^{2+} . Může zpomalit nukleaci a následný růst krystalů ZnO nanočástic. Při růstu ZnO nanostruktur má dva hlavní účinky. Za prvé, molekuly citrátu mohou sloužit jako povrchové modifikátory, vázány na Zn^{2+}

ionty. Za druhé, může citran koordinovat se zinkovými ionty a řídit srážecí reakce [29]. HMT také řídí růst struktury a důležitá je i jeho koncentrace, která hraje důležitou roli při tvorbě různých ZnO morfologií [34].



Obr. 7 – a) ZnO nanočástice získané při různé koncentraci citranu a) 20 mM, b) 50 mM [29]

3.2 Mechanismus růstu krystalů ZnO

Mezi klíčové reakce při tvorbě nanočástic ZnO patří tepelný rozklad HMT na formaldehyd a amoniak, který později působí jako základ vodného roztoku. Je často uváděno, že HMT se chová jako zdroj hydroxidu řídící srážecí reakce. Nicméně bylo diskutováno, že HMT působí jako pufr a rychlost hydrolyzy klesá s rostoucím pH a naopak [35].

3.3 Mikrovlnná syntéza nanočástic stříbra

Ačkoli byly nanočástice stříbra připraveny různými metodami, zdá se, že ideální metoda pro přípravu nanočástic stříbra řízené velikosti je chemická redukce s NaBH_4 [36]. Připravit se dají nanočástice stříbra i v přítomnosti stabilizačního činidla jako je např. PVP [36] i redukčního činidla např. etanolu [37]. Těmito postupy lze připravit např. kulový tvar, destičky, trojúhelníkové destičky, tyčinky, drátky [36]. Můžou ale vznikat i složitější tvary nanočástic Ag připomínající detritickou strukturu [38].

Připravu dendritické struktury Ag se zabýval He a kolektiv [38], kdy syntéza probíhala redukcí AgNO_3 pomocí vhodného rozpouštědla (DMF) a v přítomnosti PVP při působení mikrovlnného pole. Interakce mezi částicemi stříbra a mikrovlnnou energií vedou k nárůstu teploty, což může mít za následek vznik nových nukleačních zárodků, ze kterých

rostou nové krystaly, přičemž stále rostou krystaly i ze starých zárodků. Vznikající krystaly mají dendritickou strukturu.

a) vliv rozpouštědel

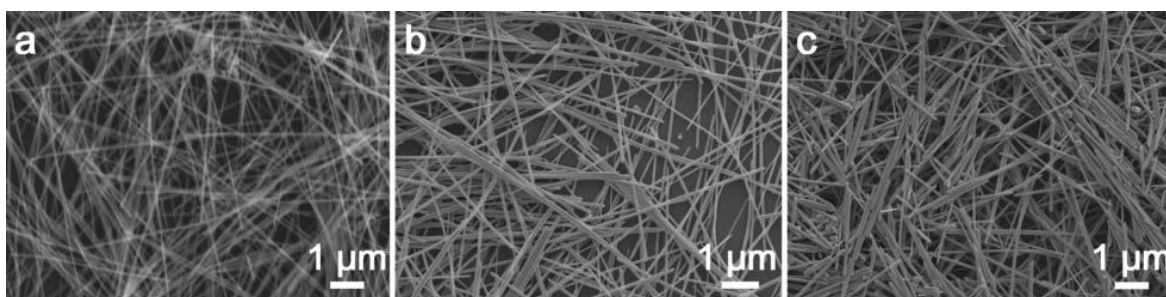
Rozpouštědla mají významný vliv na morfologii stříbrných nanočástic a na barvě roztoku v rámci mikrovlnného záření. Čím vyšší je bod varu rozpouštědla, tím vyšší je stupeň krystalinity vzniklých nanočástic. Při použití rozpouštědla s dobrými redukčními schopnostmi a vysokým bodem varu vznikají spíše složitější struktury, kdežto při použití rozpouštědel s nízkým bodem varu vznikají spíše jednodušší útvary – např. sférické [36].

b) vliv stabilizačního činidla PVP

PVP je jedním z hojně používaných polymerních stabilizačních činidel pro přípravu nanočástic ušlechtilých kovů. PVP pokrývající povrch nanočástic zabraňuje jejich aglomeraci [36, 39]. Jak uvádí Tsuji a jeho kolektiv [36] velikost polymerního řetězce ovlivňuje strukturu vznikajících nanočástic stříbra. Při použití PVP s nižším polymeračním stupněm ($M_w = 40\,000$) vznikají spíše sférické nanostruktury, při použití PVP s vyšším polymeračním stupněm ($M_w = 360\,000$) vznikají trojrozměrné struktury.

c) vliv koncentrace prekurzorů

Hu a kolektiv [40] popisuje vliv koncentrace prekurzoru AgNO_3 na morfologii částic. Uvádí, že při zvyšování koncentrace prekurzoru z 0,1 M na 0,3 M se mírně zvyšuje průměr nanodrátků, přičemž struktura se nemění.



Obr. 8 – SEM obrázky nanodrátkové struktury s rozdílnou koncentrací AgNO_3 , která je:

a) 0,1 M, b) 0,15 M c) 0,3 M [40]

M. Tsuji a jeho kolektiv [36] tvrdí, že při nízkých koncentracích AgNO_3 0,01 M vznikají spíše kulové částice stříbra. Při zvýšení koncentrace na 0,1 M se částice kulovitého tvaru stříbra s delším časem mění na hranolovitý tvar.

d) vliv citranu na růst struktury

Zhang a kolektiv [39] zjistili, že citran je důležitý ligand pro tvorbu nanostruktur stříbrných nanočástic, ale lze ho nahradit jinými sloučeninami obsahující dikarboxylové skupiny s vhodnou molekulární strukturou např. sukcinát. Citranové ionty se můžou v systému se stříbrnými kationty chovat jako redukční, stabilizační a komplexotvorní agenti. Jiang a kolektiv [41] ukazuje, že redukční a stabilizační účinek citranu je poněkud malý. I když může být navázán na povrchy částic stříbra a tím kontrolovat tvar částic. Nicméně, ukazuje se, že efekt je poněkud nižší než u stabilizátorů jako PVP, CTAB.

4 MIKROVLNNÁ SYNTÉZA Ag-ZnO

Ag-ZnO materiály byly připraveny různými technikami jako např. konvenční cestou, sonochemicky, ale i mikrovlnnou otevřenou [13, 14] a tlakovou syntézou [14].

Mikrovlnou syntézou v otevřeném systému hydrotermální cestou bylo připraveno hybridní plnivo Ag-ZnO s antibakteriální aktivitou, které bylo následně začleněno do PVA [42] a PVC [43] matrice. Další příprava Ag-ZnO mikrovlnou syntézou se lišila v technice provádění syntézy. Jeden vzorek byl připravený v otevřeném systému a druhý vzorek byl připravený v tlakovém systému. Ve vzorku připravovaném v tlakovém systému nebyl prokázán žádný efekt stříbra, což může být pravděpodobně způsobeno tím, že je tam nedostatek volných Ag^+ iontů pro šíření skrz agarovou misku a vytvoření inhibiční zóny [14].

4.1 Modifikace pomocí Ag-ZnO

Byly publikovány vědecké práce [44, 45, 46, 47] o modifikacích polymerních i přírodních materiálů Ag-ZnO nano-strukturovanými mikročásticemi. Většinou se jedná o povrchové modifikace a tyto materiály fungují jako nosiče Ag-ZnO, přičemž vznikají kompozity s unikátními vlastnostmi, které lze využít v různých aplikacích.

Největší oblastí používání těchto materiálů, které obsahují Ag-ZnO je zaměřeno především na zdravotnické prostředky a aplikace. Tvoří je tzv. Antimikrobiální polymerní systémy. Materiály řadící se do této skupiny nesmí být toxické pro lidský organismus a musí být kompatibilní s ostatními přísadami. Využit by se dalo antibakteriálních vlastností Ag-ZnO a pomocí těchto hybridních částic modifikovat různé materiály. Jedním z modifikovaných materiálů pomocí Ag-ZnO je polymer PVC, který je hojně využíván ve zdravotnictví např. tašky na krev a plasmu, dialyzační hadičky, katétry nebo rukavice [43].

Další možností je příprava hybridního antimikrobiálního Ag-ZnO plniva pomocí MW syntézy, který ulpí na povrch celulózy (prášková forma), sloužící jako nosič [46].

MW syntézou byly připraveny Ag-ZnO submikro částice s následným potažením pomocí PLA pro zvýšení jejich kompatibility s živými organismy. PLA je významným polymerem pro zdravotnictví, protože je biodegradabilní a slouží i jako nosič léčiv[44].

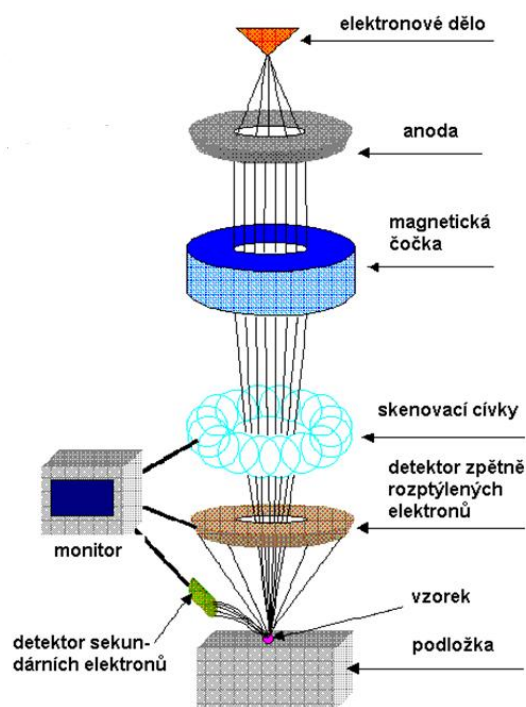
Pomocí Ag-ZnO lze modifikovat i přírodní polymer chitosan. Tyto filmy by se daly kromě lékařství využít i pro přípravu potravinářských obalů, díky své transparentnosti [45].

Jedna z dalších možností je modifikovat povrch PAN tkaniny pomocí Ag-ZnO. Shao a kolektiv [47] zjistili, že PAN, na kterém jsou zachycené Ag-ZnO nanočástice, vykazuje lepší odolnost vůči UV záření a lepší antistatické vlastnosti než nemodifikovaný PAN. Může se však zlepšit i elektrická vodivost a optické vlastnosti. Vyjmenované vlastnosti poskytují velký potenciál pro využití PAN v různých aplikacích.

5 METODY CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ

5.1 Elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) známá i pod názvem rastrovací [48]. Do jisté míry lze SEM považovat za analogii světelného mikroskopu v dopadajícím světle [49]. Elektronový svazek rastruje po povrchu vzorku řádek po řádku a měří se různé vybuzené signály. Rozlišení skenovacího elektronového mikroskopu je v jednotkách nm [50].



Obr. 9 – Schéma funkce skenovacího elektronového mikroskopu [50]

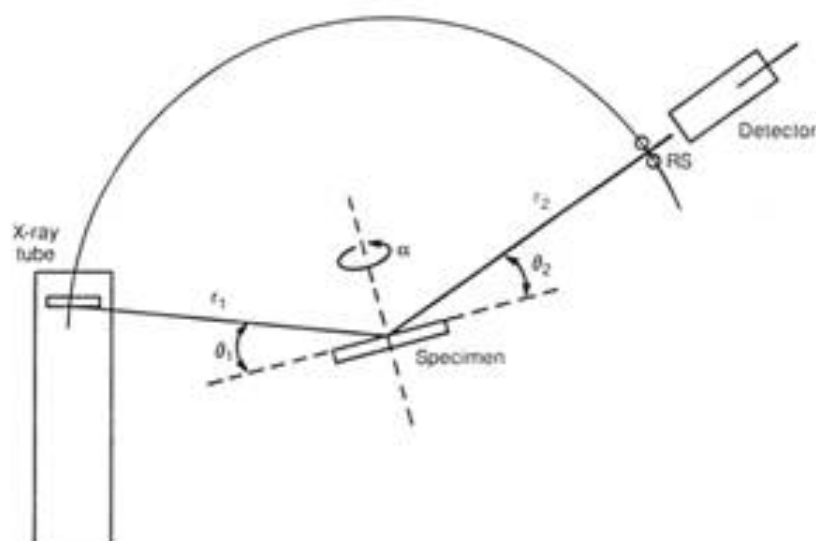
Elektronový svazek je tvořen elektronovým dělem. Elektrony jsou pak urychlovány anodou a fokusovány magnetickou čočkou. Skenovací cívký nutí elektronový paprsek k rychlému přebíhání po povrchu vzorku, který sledujeme díky zpětně rozptýlených nebo sekundárních elektronů. Na monitoru poté sledujeme výsledný obraz vzorku [50].

5.2 Energiově disperzní spektroskopie (EDS)

Tato metoda se využívá jako přídavné zařízení ke skenovacímu elektronovému mikroskopu. Jejím cílem je prokázat přítomnost určitého prvku [51]. EDS využívá rentgenového záření, které vzniká při bombardování pevného vzorku pomocí elektronových paprsků. Kvalitativní analýza zahrnuje identifikace spektrálních čar, kvantitativní analýza zahrnuje měření spektrálních čar pro každý prvek ve vzorku [52]. Výstupem této metody jsou charakteristické píky patřící jednotlivým prvkům a výška těchto píků odpovídá jejich koncentraci [51].

5.3 Rentgenometrické metody

Nejrozšířenějším způsobem studia struktury látek jsou rentgenometrické metody (metody rentgenové difrakční analýzy). Je to řada metod, které jsou založeny na interakci rentgenového záření s hmotou [53]. Rentgenové záření je krátkovlnný, vysoce energetický svazek elektromagnetického záření a jeho vlnová délka se pohybuje v oblasti 10^{-11} až 10^{-8} m. Lze si ho představit jako proud energetických částic - fotonů s určitou energií [54]. Při průchodu rentgenového záření strukturou krystalu dochází k jevu, který se nazývá difrakce. Ze studia tohoto jevu se vychází při řešení struktury krystalu.



Obr. 10 – Schéma rentgenové difraktometrie [55]

X-ray tube – rentgenová lampa, Specimen – vzorek, Detector – detektor příslušného záření

5.4 FTIR – Metoda difúzní reflektance (DRIFT)

Technika difúzní reflektance je speciální metoda pro měření práškových materiálů. Infračervené záření se přivádí na práškový vzorek, kde se část záření odrazí, část se absorbuje a část se rozptýluje. Poslední efekt je nazýván jako difúzní reflektance a technika jeho měření FTIR spektrometrem bývá označována jako DRIFT nebo DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Tato technika spočívá ve fokusaci infračerveného paprsku na pevný vzorek a difúzně rozptýlené záření je převedeno vhodným optickým zářením na detektor spektroskopu. Spektra jsou vyjádřena v lineárních jednotkách funkce K/S Kubelka – Munk, které odpovídají jednotkám absorbance ve spektru měřeného KBr technikou [56].

6 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

- Připravit Ag-ZnO pomocí MW syntézy (otestovat zvolené postupy vedoucí k různým strukturám produktu)
- Modifikovat částicová plniva pomocí MW syntézy Ag-ZnO (získat modifikovaný/né produkt/ty).
- Charakterizovat připravené materiály.
- Zpracovat, vyhodnotit a diskutovat výsledky, závěr.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE

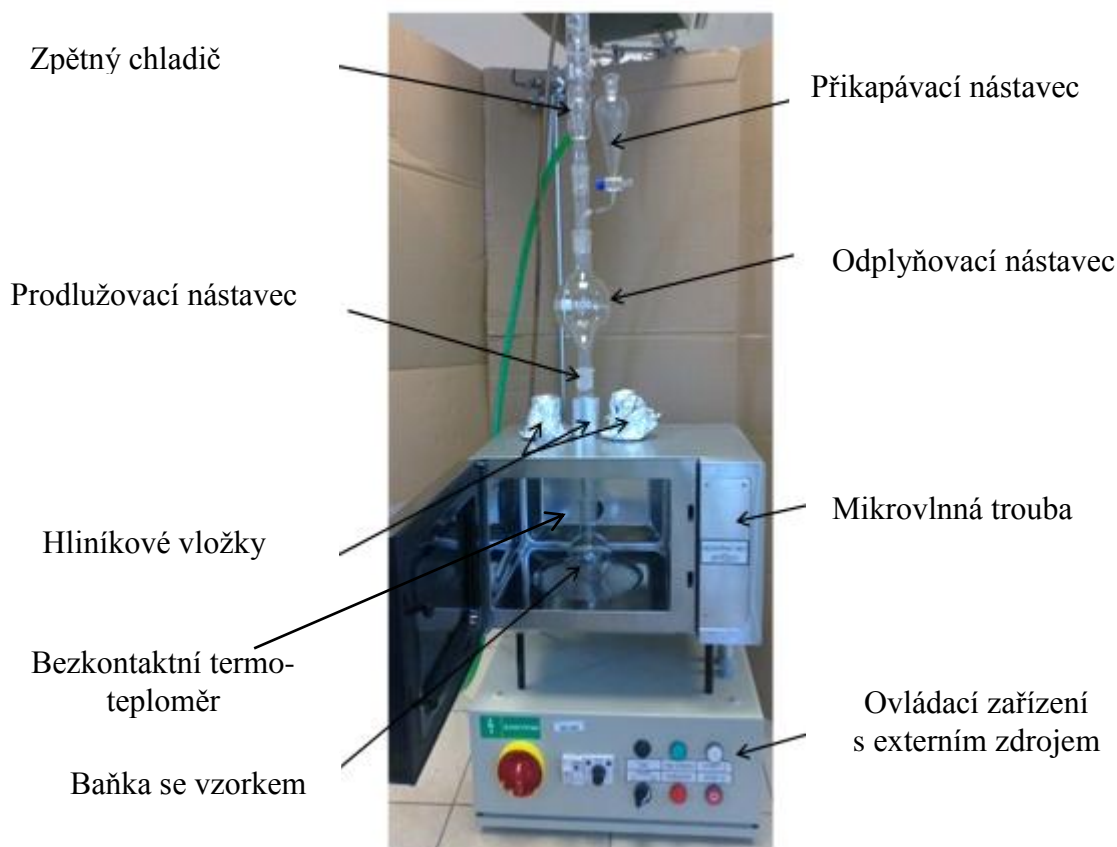
Pro mikrovlnné syntézy byly použity následující materiály a chemikálie:

Octan zinečnatý (dihydrát)	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 219,50$ g/mol, výrobce: PENTA
Citran draselný (monohydrát)	$\text{C}_6\text{H}_6\text{K}_3\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 324,42$ g/mol, výrobce PENTA
Dusičnan stříbrný	AgNO_3 , $M_r = 169,87$ g/mol, výrobce PENTA
Hexametylentetraamin	HMT, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, $M_r = 140,19$ g/mol, výrobce Lach-ner
Amoniak	NH_3 , vodný roztok (25-29 %), $M_r = 17,03$, výrobce PENTA
Polyetylenglykol	PEG 400, výrobce Fluka
Bromid draselný	KBr, $M_r = 119,01$ g/mol, výrobce PENTA
Destilovaná voda	H_2O
Uhlíková vlákna	komerční výrobek Sigrafil C30
Dřevní moučka	typ BK 40/90
Dřevěné piliny	
Polypropylenová vlákna	
Práškové PVC	

8 MW APARATURY

8.1 Otevřený mikrovlnný systém

Mikrovlnná trouba ECG MTD 230 SS pracuje na frekvenci 2450 MHz s maximálním výkonem 800 W. V horní straně MW pece jsou vyvrtané otvory, pro přídavný chladicí reflux systém a případné další přídavné zařízení jako přívod inertního plynu, průtokových sestav apod. V našem případě jsme používali jen jeden otvor, zbylé dva byly zadělány hliníkovou fólií. Otvorem se vloží další příslušenství, které je nezbytné nejen pro syntézu, ale také pro bezpečnost. Mikrovlnný systém se skládá s následujícími příslušenstvími, jak lze vidět na obr. 11. V zadní straně pece je umístěn termo-teploměr, který měří teplotu přes stěnu reakční baňky v místech zpravidla o několik milimetrů pod hladinou reakční směsi.



Obr. 11 – Schéma MW aparatury s otevřeným systémem

8.2 Tlakový mikrovlnný systém

Tlakové syntézy se prováděly v mikrovlnném systému CEM MARS 5. Tato trouba je schopna vyvinout tlak až 5516 kPa. Dutina trouby se skládá s otáčejícího se talíře, na který se dá uchytit 12 reakčních nádobek. Každá nádoba se skládá z plastové kostry, do níž se vkládá teflonová nádoba vyztužená kevlarem. Celý tento systém obsahuje jednu řídicí jednotku, na kterou se instaluje tlakové a teplotní čidlo. Samotné procesy probíhají uvnitř teflonové nádoby. Tlakový systém MARS 5 je znázorněn na obr. 12.



Obr. 12 – Tlaková MW trouba

9 PŘÍPRAVA VZORKŮ

9.1 Příprava vzorků v otevřeném systému

9.1.1 Příprava bi-pyramidických struktur (SÉRIE 1)

Pomocí MW syntézy byly připraveny různé vzorky následujícím způsobem:

A) Syntéza 1A, 1B, 1C

Tab. 1 – Příprava bi-pyramid

Syntéza	Prekurzory		Redukční a srážecí činidlo		Teplota (° C)	Filtrace/ Odstředění
1A	CH ₃ (COO) ₂ Zn.2H ₂ O	AgNO ₃	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇ .H ₂ O	C ₆ H ₁₂ N ₄	92	odstředění
	0,5 mol	0,05 mol	0,5 mol	0,5 mol		6000 ot/min, 20 min (2x)
	30 s	5 min	10 min	10 min		8000 ot/min, 20 min (2x)
1B	CH ₃ (COO) ₂ Zn.2H ₂ O	AgNO ₃	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇ .H ₂ O	C ₆ H ₁₂ N ₄	90	odstředění
	0,5 mol	0,05 mol	0,5 mol	0,5 mol		8000 ot/min, 20 min (4x)
	30 s	5 min	30 min	10 min		
1C	CH ₃ (COO) ₂ Zn.2H ₂ O	AgNO ₃	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇ .H ₂ O	C ₆ H ₁₂ N ₄	105	odstředivka
	0,5 mol	0,05 mol	0,5 mol	0,5 mol		8000 ot/min, 20 min (3x)
	30 s	5 min	20 min	60 min		

Postup pro syntézy 1A, 1B, 1C

0,5 mol octanu zinečnatého bylo rozpuštěno ve 25 ml destilované vody a umístěno do MW pece po dobu 60 vteřin (bod varu) na maximální výkon. Poté bylo přes přikapávací nástavec přikapáno 0,05 mol AgNO₃ rozpuštěného ve 25 ml destilované vody a následně zahříváno po dobu 5 minut. Dále bylo přidáno 0,5 mol citranu draselného rozpuštěného ve 25 ml destilované vody a zahříváno 10 minut. Na závěr bylo přidáno 0,5 molu HTM rozpuštěného ve 25 ml destilované vody a reakce pokračovala dalších 10 minut. Vzorek byl následně odstředěn nejprve při rychlosti 6000 ot/min po dobu 20 min a po zjištění, že doba je nedostačující, byla rychlost i otáčky zvýšeny na 8000 ot/min po dobu 20 min. Po uplynutí doby odstředování byl vzorek vysušen při teplotě 40 °C do konstantní hmotnosti. Syntézy 1B a 1C probíhaly obdobně, jediným lišícím se parametrem byla změna času z 10 minut po přidávku citronanu na 30 minut a u HMT z 10 minut na 1 hodinu.

B) Syntéza 1D, 1E: Přípravy bi-pyramidických struktur bez stříbra

Tab. 2 – Příprava bi-pyramidické struktury bez stříbra

Syntéza	Prekurzor	Srážecí a redukční činidlo		Teplota (° C)	Filtrace/ Odstředění
1D	CH ₃ (COO) ₂ Zn.2H ₂ O	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇ .H ₂ O	C ₆ H ₁₂ N ₄	109	Odstředění
	0,5 mol	0,5 mol	0,5 mol		8000 ot/min, 20 min (4x)
	30 s	30 min	5 min		
1E	CH ₃ (COO) ₂ Zn.2H ₂ O	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇ .H ₂ O	C ₆ H ₁₂ N ₄	112	Odstředění
	0,5 mol	0,5 mol	0,5 mol		8000 ot/min, 20 min (4x)
	30 s	20 min	60 min		

Postup pro syntézy 1D, 1E

Syntézy 1D, 1E, probíhala obdobně jak v případě syntézy 1B resp. 1C, hlavní změnou při syntézách byla absence AgNO₃.

9.1.2 Příprava hierarchických struktur (SÉRIE 2)**A) Syntéza 2A, 2B, 2C, 2D, 2E**

Tab. 3 – Příprava hierarchické struktury

Syntéza	Prekurzory		Redukční a srážecí činidlo		Teplota (° C)	Filtrace/ Odstředění
2A	CH ₃ (COO) ₂ Zn.2H ₂ O	AgNO ₃	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇ .H ₂ O	C ₆ H ₁₂ N ₄	93	Filtrace
	0,5 mol	0,01 mol	0,1 mol	0,5 mol		
	30 s	5 min	10 min	10 min		
2B	CH ₃ (COO) ₂ Zn.2H ₂ O	AgNO ₃	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇ .H ₂ O	C ₆ H ₁₂ N ₄	86	Filtrace
	0,5 mol	0,01 mol	0,1 mol	0,5 mol		
	30 s	5 min	15 min	5 min		
2C	CH ₃ (COO) ₂ Zn.2H ₂ O	AgNO ₃	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇ .H ₂ O	C ₆ H ₁₂ N ₄	92	Filtrace
	0,5 mol	0,05 mol	0,1 mol	0,5 mol		
	30 s	5 min	15 min	5 min		
2D	CH ₃ (COO) ₂ Zn.2H ₂ O	AgNO ₃	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇ .H ₂ O	C ₆ H ₁₂ N ₄	92	Filtrace
	0,5 mol	0,05 mol	0,1 mol	0,5 mol		
	30 s	5 min	30 min	5 min		
2E	CH ₃ (COO) ₂ Zn.2H ₂ O	AgNO ₃	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇ .H ₂ O	C ₆ H ₁₂ N ₄	92	Filtrace
	0,5 mol	⊖	0,1 mol	0,5 mol		
	30 s		30 min	5 min		

Postup pro syntézy 2A, 2B

0,5 mol octanu zinečnatého bylo rozpuštěno ve 25 ml destilované vody a umístěno do MW pece po dobu 60 vteřin (bod varu) na maximální výkon. Poté bylo přes příkapávací nástavec příkapáno 0,01 mol AgNO_3 rozpuštěného ve 25 ml destilované vody a následně zahříváno po dobu 5 minut. Dále bylo přidáno 0,1 mol citranu draselného rozpuštěného ve 25 ml destilované vody a ohřev pokračoval 10 minut. Na závěr bylo přidáno 0,5 molu HTM rozpuštěného ve 25 ml destilované vody a reakce pokračovala dalších 10 minut. Vzorek byl následně odfiltrován pomocí systému Sartorius. Poté byl vzorek vložen do sušárny o teplotě 40 °C a sušen do konstantní hmotnosti. Tato mikrovlnná syntéza měla obdobný postup a procesní podmínky jak syntéza 1A, ale s odlišnými koncentracemi prekurzorů a srážecího činidla.

Postup pro syntézy 2C, 2D, 2E

Syntézy se prováděly totožně jako předešlé, lišily se v prodloužení reakční doby z 15 min u syntézy 2C na dvojnásobek u syntézy 2D po přidavku citranu a následným srovnáním se syntézou 2B, kdy prekurzor AgNO_3 měl několikrát menší koncentraci a syntézou 2E, kdy prekurzor AgNO_3 zcela chyběl.

9.1.3 Příprava ZnO mikrohvězdic, následná modifikace stříbrem (SÉRIE 3)**A) Syntéza 3A: Příprava ZnO mikrohvězdic***Tab. 4 – Příprava ZnO mikronosiče ve formě mikrohvězdic*

Syntéza	Prekurzor	Stabilizační činidlo	Srážecí činidlo	Teplota (°C)	Filtrace/Odstředění
3A	$\text{CH}_3(\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PEG	NH_3	93	Filtrace
	1 mol	5 g	1 mol		
	vše bylo smícháno a vloženo do MW na 10 min				

Postup pro syntézu 3A

1 mol octanu zinečnatého byl rozpuštěn v 50 ml destilované vody. Poté bylo rozpuštěno 5 g PEG v 50 ml destilované vody a 1 mol roztok amoniaku byl převeden do 40,5 ml destilované vody. Vše bylo smícháno a výsledný roztok byl vložen do MW pece na dobu 10 min. Po uplynutí doby byl vzorek odfiltrován pomocí systému Sartorius. Poté byl vzorek vložen do sušárny o teplotě 40 °C a sušen do konstantní hmotnosti.

B) Syntéza 3B, 3C: Modifikace ZnO hvězdic přídatkem AgNO₃

Tab. 5 – Příprava Ag-ZnO hvězdic s rozdílnou koncentrací srážecího činidla

Syntéza	Prekurzory		Srážecí činidlo	Teplota (° C)	Filtrace/Odstředění
3B	ZnO	AgNO ₃	HMT	95	Filtrace
	0,4 mol	0,04 mol	0,4 mol		
	2 min		5 min		
3C	ZnO	AgNO ₃	HMT	96	Filtrace
	0,4 mol	0,04 mol	0,04 mol		
	2 min		5 min		

Postup pro syntézu 3B, 3C

Bylo připraveno 0,4 mol suspenze ZnO s 25 ml destilované vody z předchozího experimentu. K tomu bylo přidáno 0,04 mol Ag(NO₃) rozpuštěného ve 25 ml destilované vody. Tyto dva roztoky byly smíchány a umístěny do MW pece po dobu 2 min. Po uplynutí příslušné doby bylo přikapáno 0,4 mol HMT rozpuštěného v 25 ml destilované vody a reakce pokračovala dalších 5 min. Výsledný prášek byl odfiltrován pomocí systému Sartorius. Poté byl vzorek vložen do sušárny o teplotě 40 °C.

C) Syntéza 3D: Příprava Ag-ZnO hvězdicových struktur

Tab. 6 – Příprava ZnO hvězdic s následnou modifikací stříbrem

Syntéza	Prekurzor	Stabilizační činidlo	Srážecí činidlo	Prekurzor	Teplota (° C)	Filtrace/Odstředění
3D	CH ₃ (COO) ₂ Zn.2H ₂ O	PEG	NH ₃	AgNO ₃	93	Filtrace
	1 mol	5 g	1 mol	0,4 mol		
	vše bylo smícháno a vloženo do MW pece na 10 min			5 min		

Postup pro syntézu 3D

1 mol octanu zinečnatého byl rozpuštěn v 50 ml destilované vody. Poté bylo rozpuštěno 5 g PEG v 50 ml destilované vody. Dále byl přidán 1 mol amoniaku převedený do 40,5 ml destilované vody. Výsledný roztok byl vložen do MW pece na dobu 10 min. Následně bylo přidáno 0,4 mol AgNO₃ rozpuštěného v 10 ml destilované vody. Po uplynutí doby byl vzorek odfiltrován pomocí systému Sartorius. Poté byl vzorek sušen do konstantní hmotnosti.

9.2 Příprava vzorků v tlakovém systému - (SÉRIE 4)

A) Syntéza 4A, 4B: Příprava ZnO „doughnut“ struktur

Tab. 7 – Příprava ZnO „doughnut“ struktur s rozdílnou dobou nukleace

Syntéza	Prekurzor	Redukční a srážecí činidlo		Teplota (° C)	Filtrace/Odstředění
4A	CH ₃ (COO) ₂ Zn.2H ₂ O	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇ .H ₂ O	NH ₃	120	Filtrace
	0,1 mol	0,04 mol	1 mol	tlak 172 kPa	
	roztok byl míchán 20 min, poté vložen do pece na 1 hod.				
4B	CH ₃ (COO) ₂ Zn.2H ₂ O	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇ .H ₂ O	NH ₃	120	Filtrace
	0,1 mol	0,04 mol	1 mol	tlak 196 kPa	
	roztok byl míchán 30 min, poté vložen do pece na 1 hod.				

Postup pro syntézu 4A, 4B

V případě syntézy 4A byl připraven 0,1 mol octanu zinečnatého rozpuštěním do 25 ml destilované vody. Poté bylo rozpuštěno 0,04 mol citranu draselného ve 25 ml destilované vody. Roztok byl umístěn na míchací zařízení, do kterého se postupně po kapkách přidával 1 mol amoniaku převedený do 1 ml destilované vody. Následně se nechal roztok míchat 20 minut. V případě syntézy 4B 30 minut. Následně se roztoky v obou případech vložily do mikrovlnné tlakové pece na dobu 1 hod. Po uplynutí doby byl vzorek odfiltrován pomocí systému Sartorius. Poté byl vzorek vložen do sušárny o teplotě 40 °C.

B) Syntéza 4C, 4D: Příprava ZnO „doughnut“ struktur s nanočásticemi stříbra, s rozdílným způsobem nukleace

Tab. 8 – Příprava ZnO mikrostruktur ve tvaru "doughnut" s nanočásticemi stříbra

Syntéza	Prekurzor	Redukční a srážecí činidlo		Prekurzor	Teplota (° C)	Filtrace/Odstředění
4C	CH ₃ (COO) ₂ Zn.2H ₂ O	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇ .H ₂ O	NH ₃	AgNO ₃	120	Odstředění
	0,1 mol	0,04 mol	1 mol	0,25 mol	tlak 208 kPa	8000 ot/min, 20 min (3x)
	mícháno 30 min pomocí magnetického míchadla					
4D	CH ₃ (COO) ₂ Zn.2H ₂ O	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇ .H ₂ O	NH ₃	AgNO ₃	120	Odstředění
	0,1 mol	0,04 mol	1 mol	0,25 mol	tlak 208 kPa	8000 ot/min, 20 min (2x)
	mícháno 30 min pomocí ultrazvuku					

Postup pro syntézu 4C, 4D

Při těchto syntézách se postupovalo obdobně jak výše popsané způsoby u syntézy 4B. Výjimkou v případě syntézy 4C byl fakt, že po 30 minutové nukleaci byl do roztoku přidán 1 mol AgNO₃ rozpuštěný v 1 ml destilované vody a mikrovlnný proces probíhal po dobu 60

minut. V případě syntézy 4D byl experiment rozličný oproti syntéze 4C, jelikož nukleace probíhala v ultrazvukové lázni.

9.3 Modifikace povrchů nosičů Ag-ZnO částicemi - (SÉRIE 5)

Všechny modifikace probíhaly v otevřeném mikrovlnném systému. Následně byly modifikovány tyto materiály: Piliny, dřevní moučka, polypropylenová vlákna, uhlíková vlákna, práškové PVC.

Modifikované materiály byly před vlastní syntézou míchány 20 minut v 25ml destilované vody. Jejich vlastní modifikace se prováděla z jednou výše popsanych syntéz v otevřeném systému. Pro lepší přehled je výčet materiálů a syntéz uveden v tabulce 9.

Tab. 9 – Příprava modifikovaných struktur pomocí MW syntéz

Označení syntézy	Modifikovaný materiál	Množství (g)	Podle syntézy
5A	dřevní piliny	1g	1C
5B	dřevní moučka	1g	1C
5C	dřevní moučka	1g	2D
5D	dřevní moučka	1g	3A
5E	PP vlákna	0,1g	1C
5F	PP vlákna	0,1g	2D
5G	CF vlákna	0,1g	1C
5H	Práškové PVC	1g	1C

Z bezpečnostních důvodů se modifikace materiálů prováděla pouze v otevřeném mikrovlnném systému. V tlakovém systému by mohlo dojít k naabsorbování tepla na mikrostruktury materiálů (CF, PP vlákna, dřevní piliny či moučka), které ulpívají na stěnách nádoby vlivem varu rozpouštědla s následkem protavení nádoby a únikem materiálu do prostoru pece.

Příkladem jsou uhlíková vlákna připravená v otevřeném mikrovlnném systému, kdy během reakce docházelo k „jiskření“ uvnitř reakční baňky, pravděpodobně v důsledku utavování konců vláken, což mělo za následek nárůst teploty, který vedl k popraskání reakční baňky. Z tohoto důvodu byla modifikace materiálů v tlakové peci zavrhnuta.

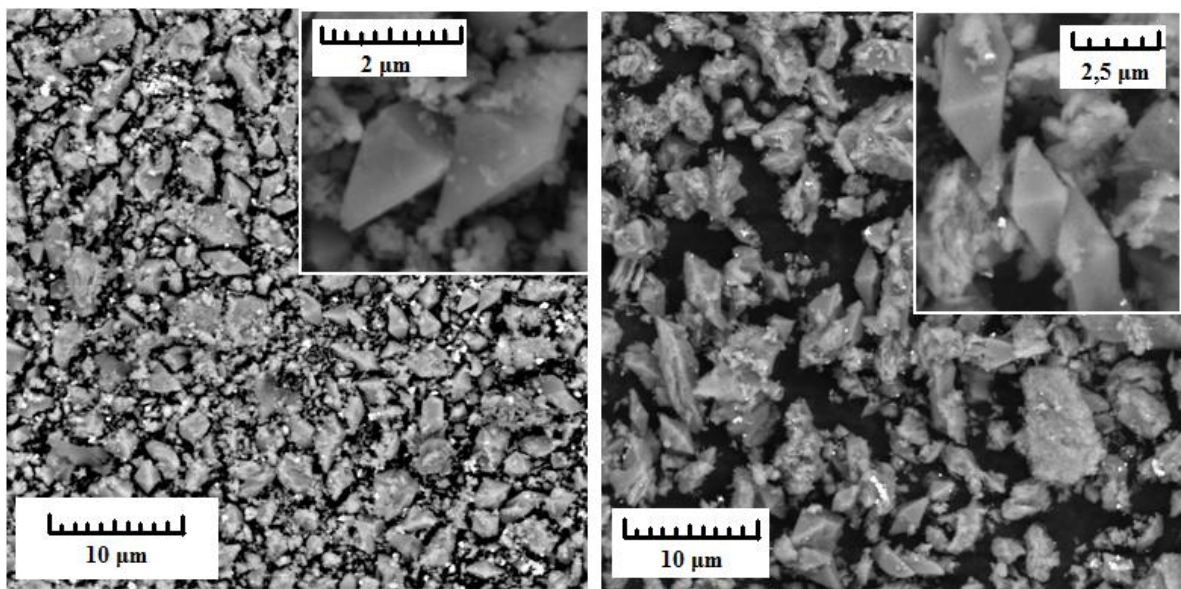
10 VÝSLEDKY

10.1 SEM

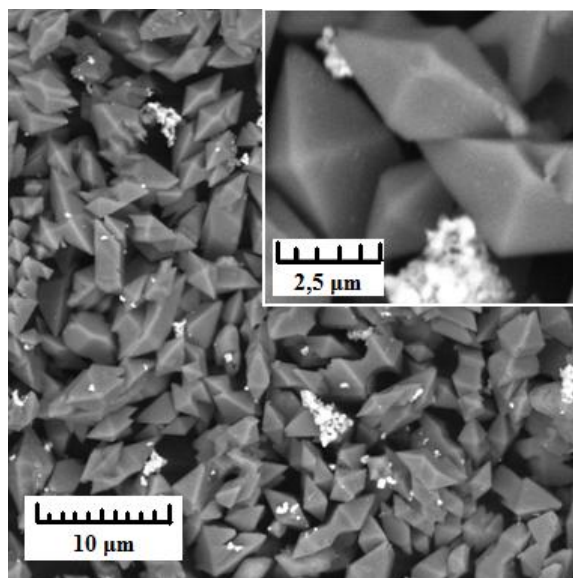
Měření bylo prováděno na přístroji Tescan Vega II LMU. Na hliníkový držák byla přilepena oboustranná uhlíková páska, na kterou bylo převedeno malé množství vzorku. Tato podložka se vzorkem se umístila do komory přístroje, kde pokračovalo vlastní měření.

1) Bi-pyramidické struktury

a) Bi-pyramidický tvar



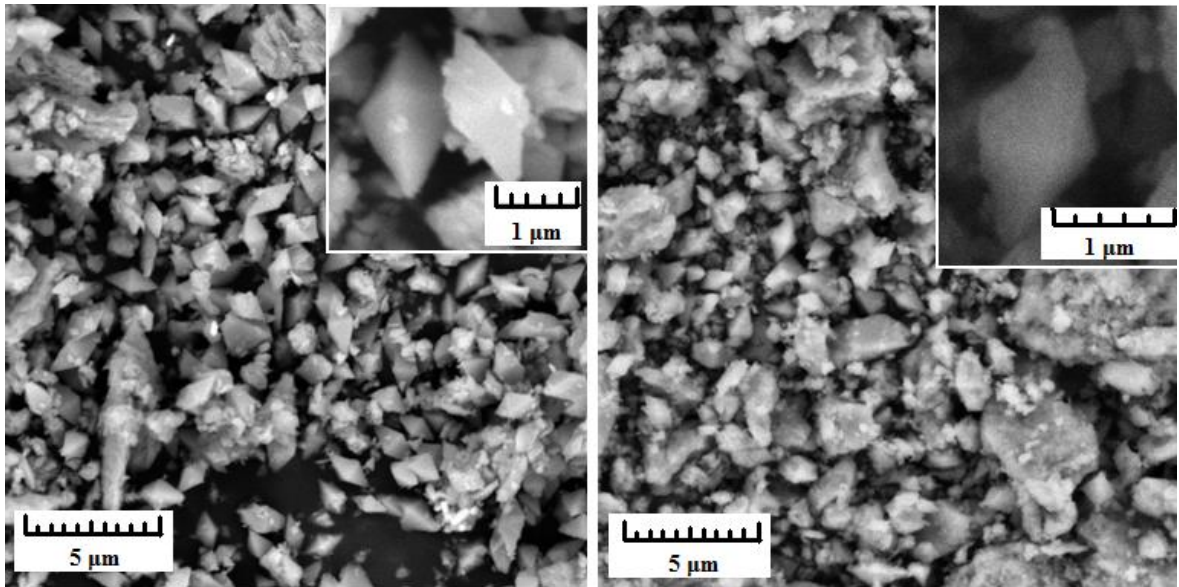
Obr. 13 – Vzorek 1A (vlevo); Vzorek 1B (vpravo) – zvětšení 5,00 kx



Obr. 14 – Vzorek 1C, zvětšení 5,00 kx

Z obrázků je patrná krystalická mikrostruktura tzv. bi-pyramidická o velikosti částic 2,5 – 5 μm . Na obr. 14 je patrné, že u vzorku 1C vznikla velmi pravidelná krystalická struktura. Další nanostruktura (světlé body) ve formě sférických agregátů o velikosti od 100 nm do 200 nm se dá ze zkušenosti přisoudit nanočásticím stříbra.

b) Bi-pyramidické struktury bez stříbra

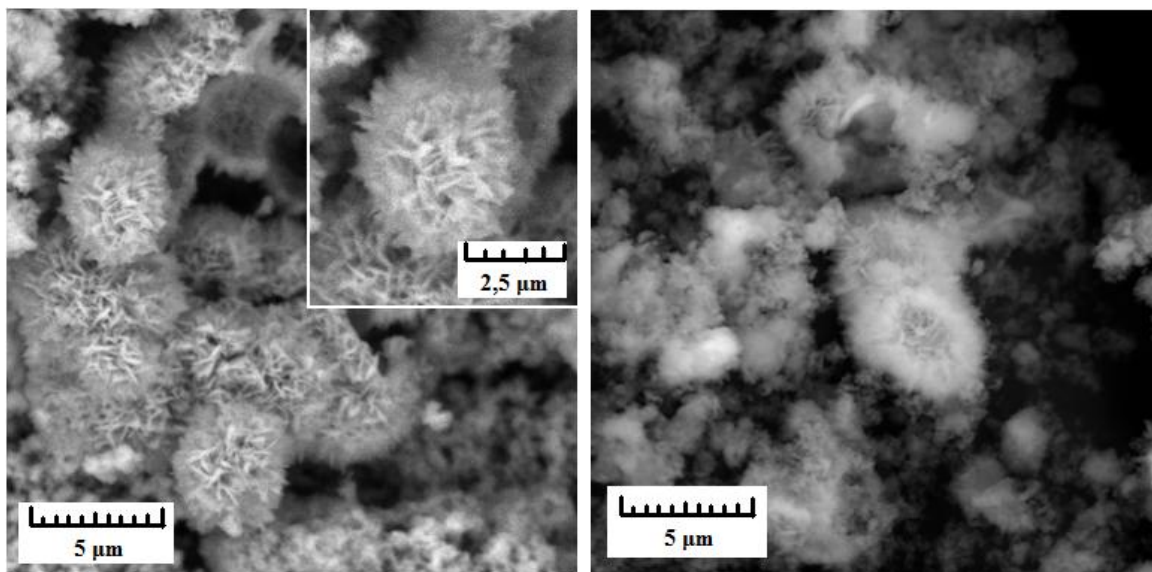


Obr. 15 – Vzorek 1D (vlevo); Vzorek 1E (vpravo) – zvětšení 10,00 kx

Přípravou bi-pyramidické struktury bez přídavku stříbra vznikly krystalické mikročástice ve formě bi-pyramidické struktury o velikosti částic 2,5 – 5 μm . Ukazuje se, že připravený materiál obsahuje i amorfní fáze a nečistoty z prekurzoru, srážecích a redukčních činidel.

2) Hierarchické struktury

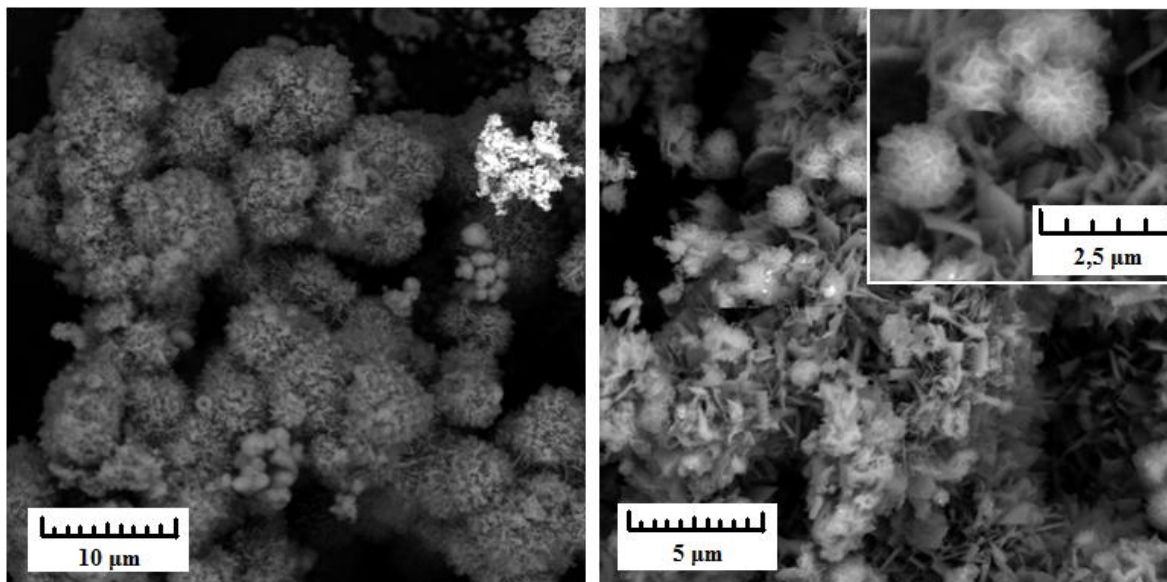
a) Hierarchické struktura složená z nanoplátek



Obr. 16 – Vzorek 2A (vlevo); Vzorek 2B (vpravo) – zvětšení 10,00 kx

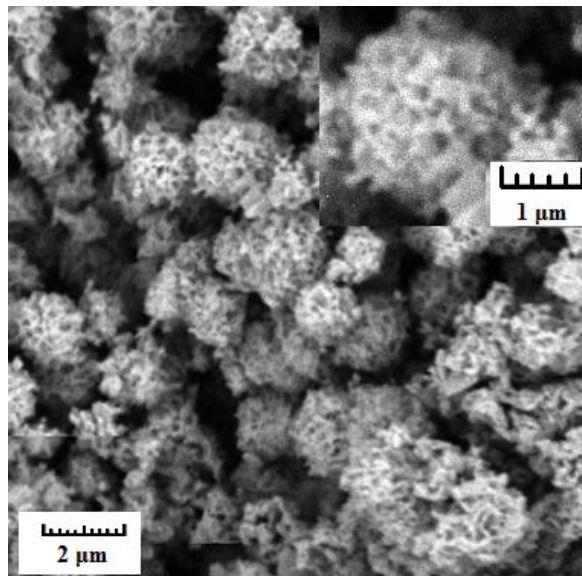
Na obrázcích můžeme vidět hierarchické struktury složené z nanoplátek o tloušťce 50 - 100 nm, přičemž celá mikrostruktura má průměr 2,5 μm.

b) hierarchické struktury s rozdílnou koncentrací AgNO_3



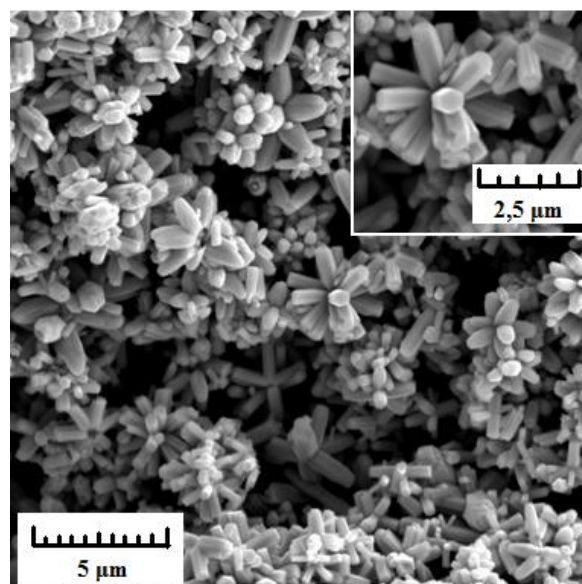
Obr. 17 – Vzorek 2C (vlevo); Vzorek 2D (vpravo) – zvětšení 5,00, resp. 10,00 kx

Stříbrné nanočástice (světlé shluky) mají polydisperzní sférické nanostruktury o průměru 100 – 200 nm. Lze vidět nanoplátky mající tloušťku 50 - 100 nm, které tvoří hierarchické sférické mikrostruktury o průměru 2,5 - 5 μm.

c) Hierarchická struktura bez stříbra

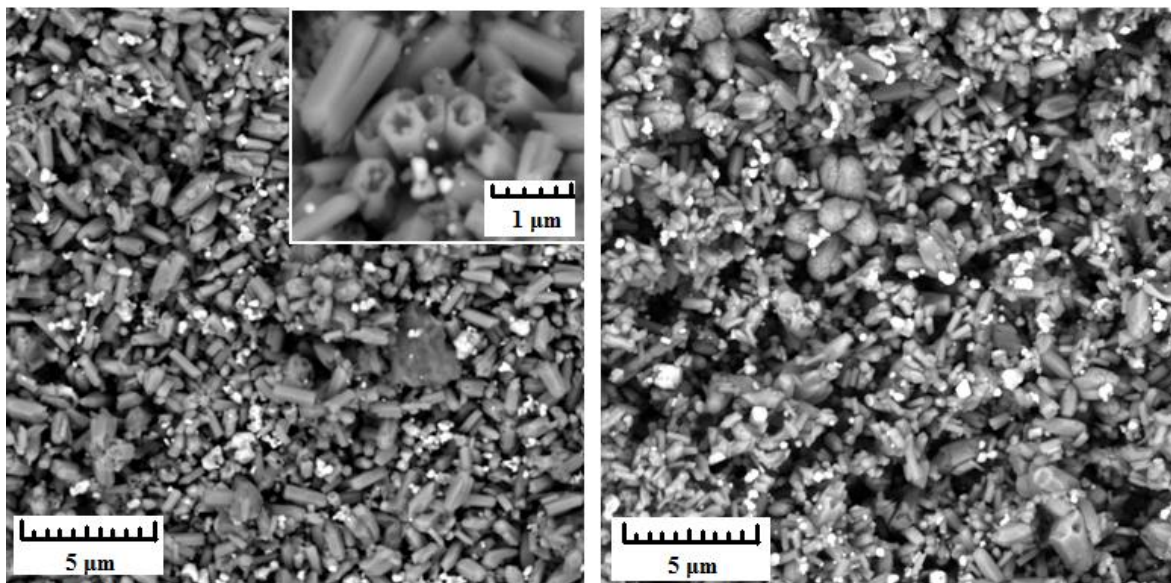
Obr. 18 – Vzorek 2E, zvětšení 15,00 kx

Hierarchická struktura mikročástic je vidět na obr. 18. Mikrostruktura o průměru částic 1 – 2 μm připomíná houbu smrž.

3) ZnO mikrohvězdice hvězdice a ZnO tyčinkovitá mikrostruktura s nanočásticemi stříbra**a) ZnO mikrohvězdice**

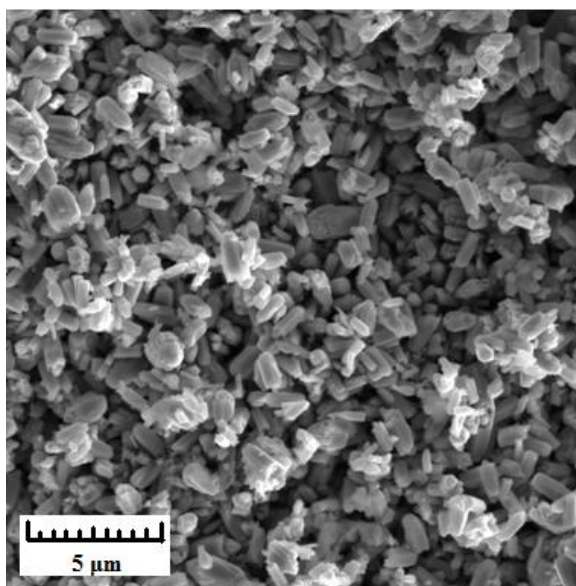
Obr. 19 – Vzorek 3A, zvětšení 10,00 kx

Z obrázku 19 vyplývá, že byly připraveny ZnO mikročástice ve tvaru hvězdic o velikosti 2,5 μm.

b) ZnO tyčinkovitá mikrostruktura s nanočásticemi stříbra

Obr. 20 – Vzorek 3B (vlevo); Vzorek 3C (vpravo) – zvětšení 10,00 kx

Na obrázcích můžeme vidět Ag-ZnO struktury. U vzorku 3B vidíme polydisperzní mikrostrukturu dutých i plných tyčinek ZnO částic, v případě vzorku 3C můžeme vidět polydisperzní hvězdicovou strukturu ZnO. U obou případů je patrná nanostruktura stříbra o velikosti 100 – 200 nm.

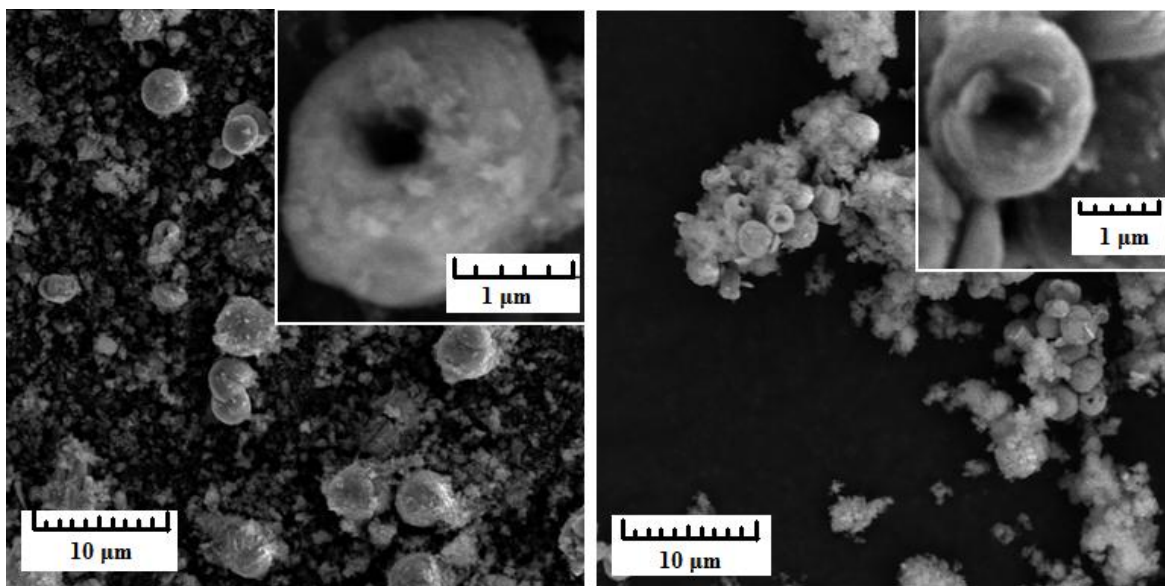
c) ZnO mikrohvězdice a následná modifikace stříbrem

Obr. 21 – Vzorek 3D, zvětšení 10,00 kx

Na obr. 21 lze vidět rozpadlé mikročástice ZnO. Přítomnost stříbra nelze detekovat. Velikost těchto částic se pohybuje okolo 2 μm.

4) ZnO a Ag-ZnO „doughnut” struktury

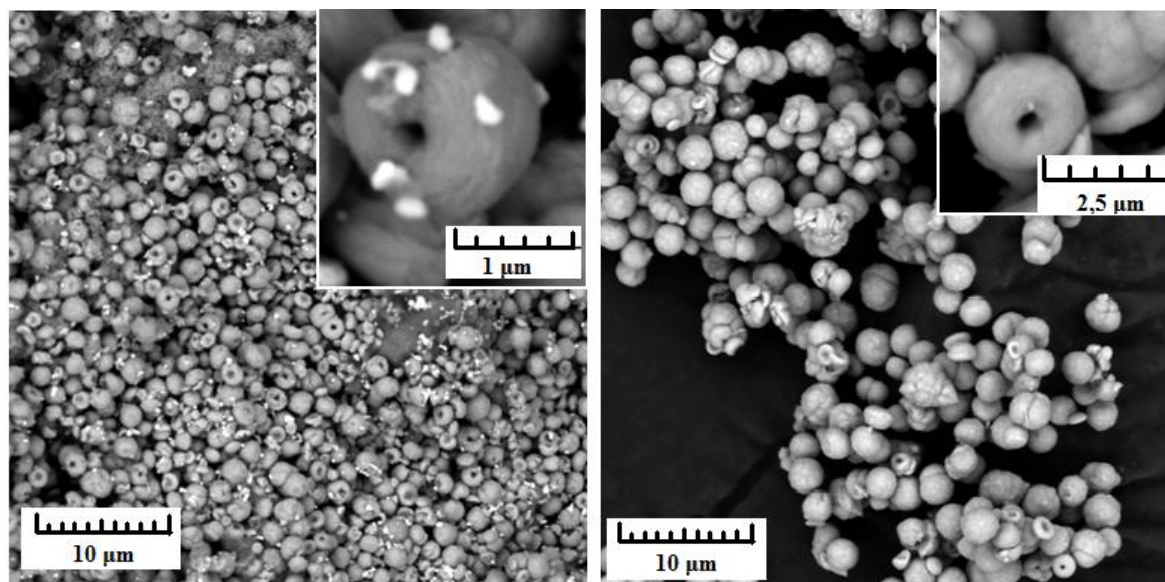
a) ZnO „doughnut” struktura



Obr. 22 – Vzorek 4A (vlevo); Vzorek 4B (vpravo) – zvětšení 5,00 kx

Z obou obrázků je patrné, že při syntézách vznikala „doughnut“ struktura ZnO o průměru 1 – 2 µm. Ukazuje se, že materiál obsahuje i nespécifickou amorfní fázi ZnO či nečistoty.

b) Ag-ZnO „doughnut“ struktura



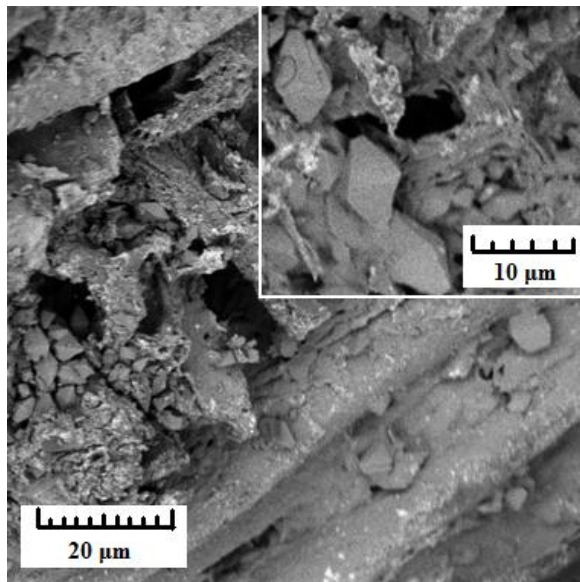
Obr. 23 – Vzorek 4C (vlevo); Vzorek 4D (vpravo) – zvětšení 5,00 kx

U vzorku 4C je možno vidět ZnO „doughnut“ mikrostrukturu o průměru 1 µm, přičemž na jejich povrchu se nacházejí nanočástice stříbra o velikost 100 nm. U vzorku 4D vidíme

ZnO doughnut struktury o průměru 2 μm . V obou případech si můžeme všimnout, že „doughnut“ struktury jsou složeny z nanoplátek poskládané do zmiňované struktury.

5) Modifikace

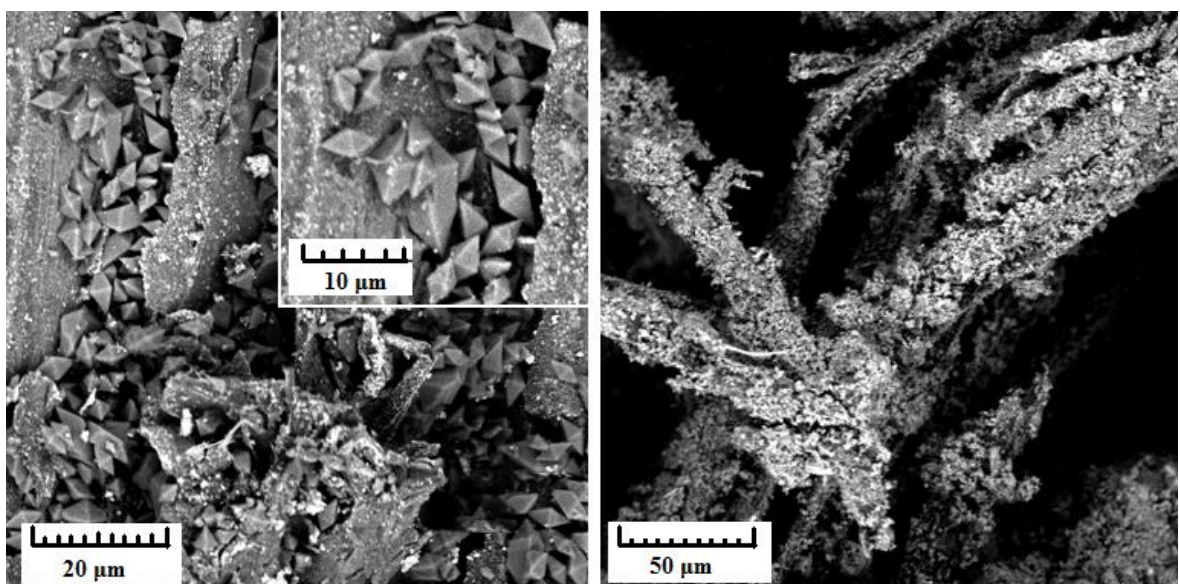
a) Dřevěné piliny (pomocí syntézy 1C)



Obr. 24 – Vzorek 5A, zvětšení 2,50 kx

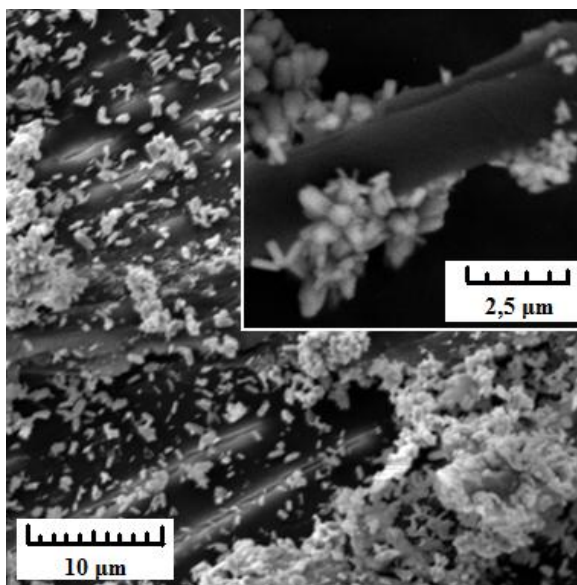
Na obr. 24 je patrné, že došlo k růstu bi-pyramid na povrchu dřevěných pilin. Velikost těchto částic na povrchu dřevěných pilin se pohybuje od 2 do 10 μm .

b) Dřevní moučka (pomocí syntézy 1C, 2D, 3A)



Obr. 25 – Vzorek 5B (vlevo); Vzorek 5C (vpravo) – zvětšení 2,50 resp. 1,00 kx

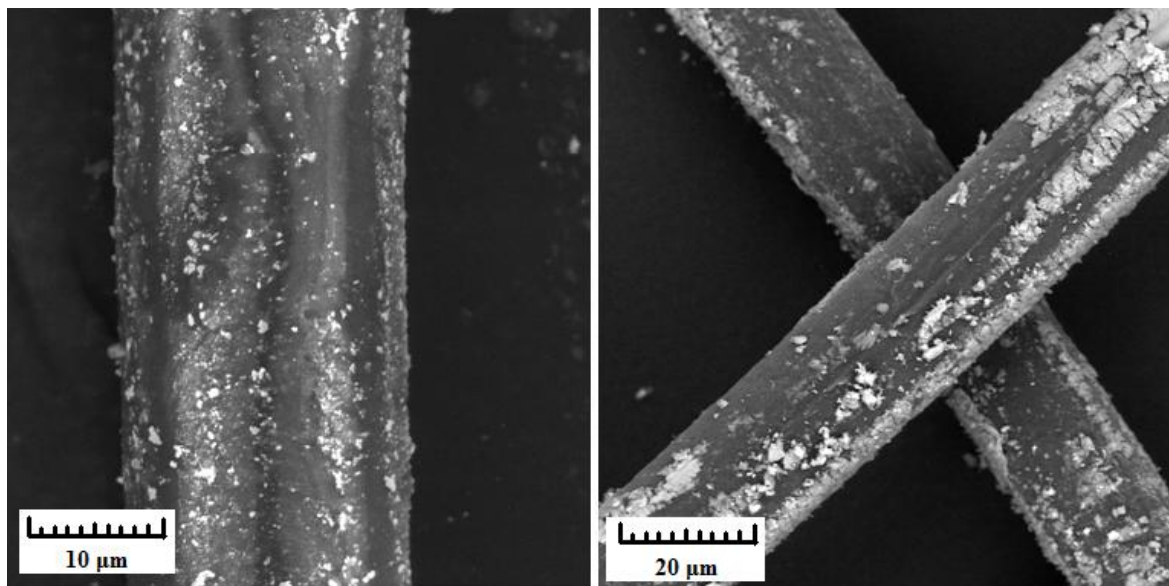
Na obr. 25 lze vidět, že byl modifikován povrch dřevní moučky. Velikost těchto částic se pohybuje okolo 5 μm .



Obr. 26 – Vzorek 5D, zvětšení 2,50 kx

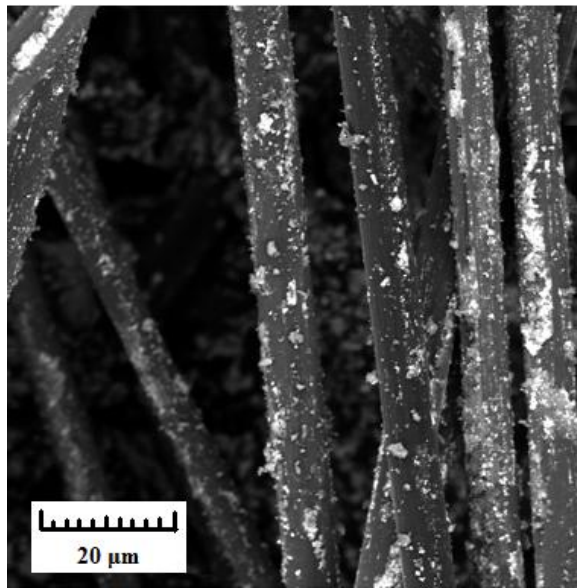
Obr. 26 ukazuje modifikaci dřevní moučky pomocí hvězdicové ZnO mikrostruktury, ke které došlo během syntézy. Tyto ZnO mikrohvězdice mají velikost 1 – 2 μm .

c) PP vlákna (pomocí syntézy 1C, 2D)



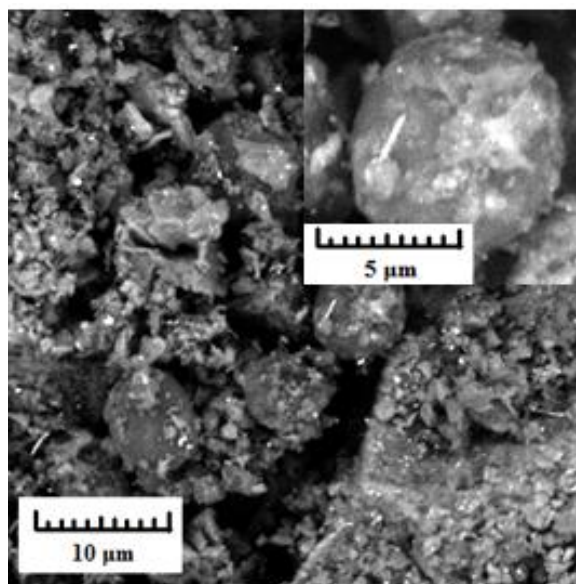
Obr. 27 – Vzorek 5E (vlevo); Vzorek 5F (vpravo) – zvětšení 5,00 resp. 2,50 kx

Na obr. 27 lze vidět, že došlo k zachycení částic na povrch PP vláken. Můžeme se domnívat, že se jedná o ZnO a Ag mikro částice. Tento fakt nám může potvrdit další charakterizace materiálu jako EDS, XRD analýza.

d) Uhlíková vlákna (pomocí syntézy 1C)

Obr. 28 – Vzorek 5G, zvětšení 2,50 kx

Na obr. 28 lze vidět povrch uhlíkových vláken modifikovaný částicemi nspecifického tvaru. Vyskytuje se zde ZnO i Ag, což potvrzuje EDS analýza (Obr. 54).

e) Práškové PVC (pomocí syntézy 1C)

Obr. 29 – Vzorek 5H, zvětšení 5,00 kx

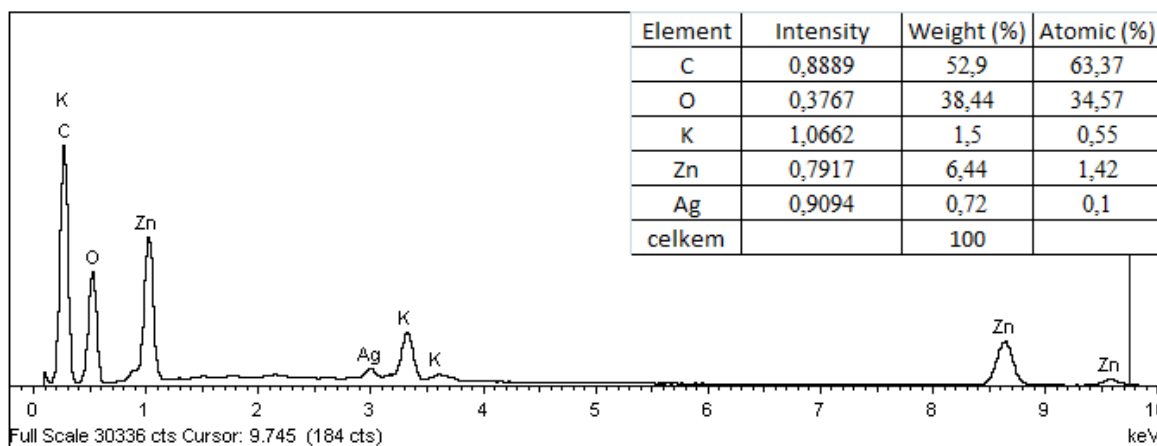
Z obr. 29 je patrné, že nevznikly žádné krystalické struktury na kulovém povrchu PVC. Přesto materiál obsahuje příslušné částice, jejichž povahu se můžeme dozvědět z pozdější EDS analýzy.

10.2 EDS analýza

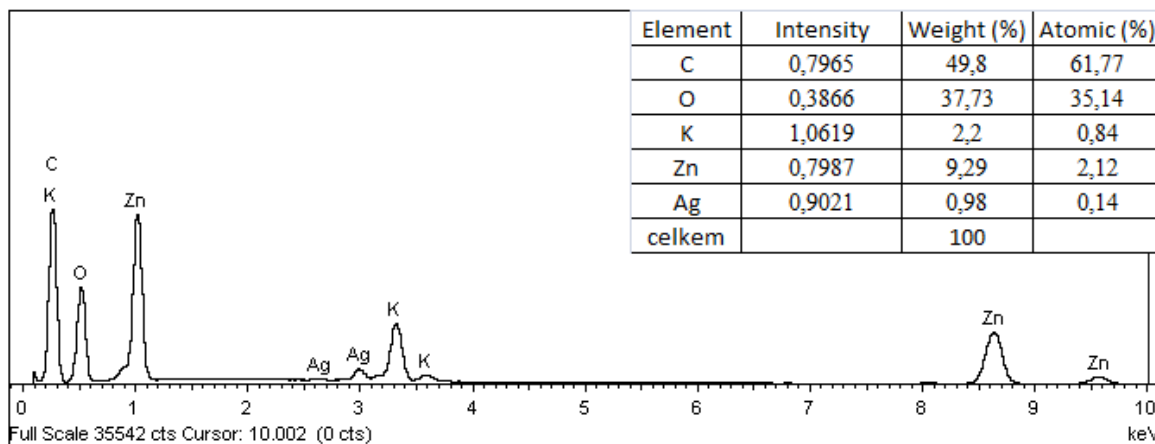
EDS analýza byla provedena pomocí detektoru Oxford umístěném na elektronovém rastrovacím mikroskopu. Pro získání značného množství informací o prvkovém složení materiálu se použilo vysoké napětí 30 keV, které ovšem mělo v některých případech za následek získání informací i zpoza vzorku tedy z uhlíkové pásky, na které byl umístěný vzorek zpravidla obohacený o částice zlata, aby materiál získal lepší elektrickou vodivost a vznikající náboj byl z povrchu vzorku odveden pryč. Z tohoto důvodu mohou spektra obsahovat i atomy uhlíku a zlata. Dalším zdrojem uhlíku, případně i kyslíku, může být vzdušná vlhkost. Pro přesnější zjištění obsahu uhlíku v materiálu se může použít metoda nanesení vzorku na hliníkový terčík. Tímto eliminujeme veškerý uhlík, který byl vyzískán z uhlíkové pásky. Draslík, který je ve spektrech detekován, pochází z výchozí látky citranu draselného, jehož množství se zpravidla jeví jako stopové a pravděpodobně zůstal v materiálu z důvodu nedostatečného promytí při filtraci resp. odstředování.

1) Bi-pyramidické struktury

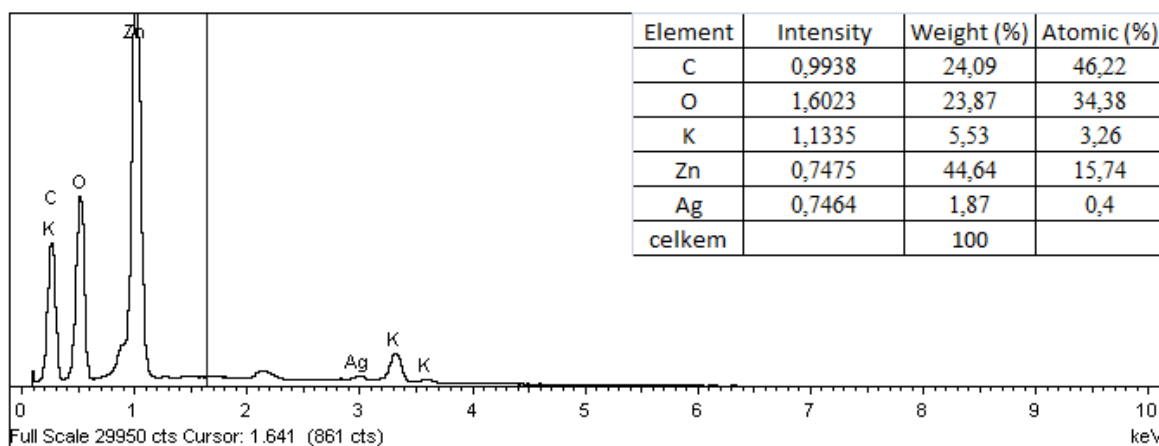
a) Bi-pyramidický tvar



Obr. 30 – EDS spektrum vzorku 1A



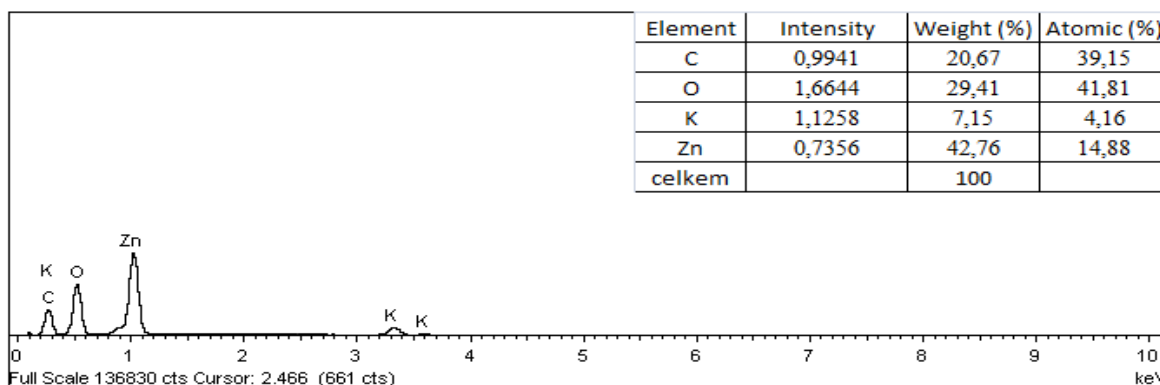
Obr. 31 – EDS spektrum vzorku 1B



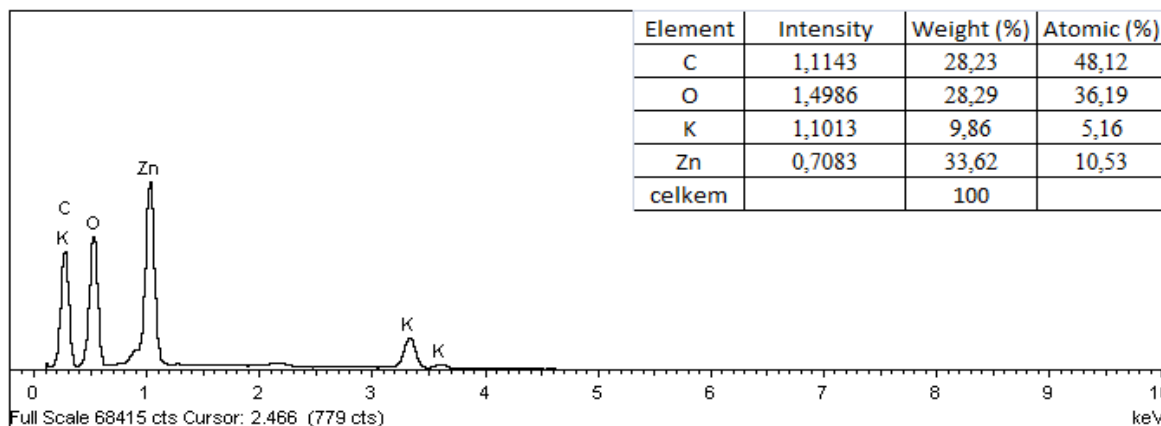
Obr. 32 – EDS spektrum vzorku 1C

Z výsledků je patrné, že s rostoucí dobou reakce se zvyšuje přítomnost prvků stříbra i Zn. Vzorek 1C, který byl nejdéle zahříván má největší zastoupení prvků Zn, O a Ag. Nutno podotknout, že vzorek 1A, 1B, 1C obsahuje i K, který pochází z prekurzoru citranu draselného.

b) Bi-pyramidická struktura bez stříbra



Obr. 33 – EDS spektrum vzorku 1D

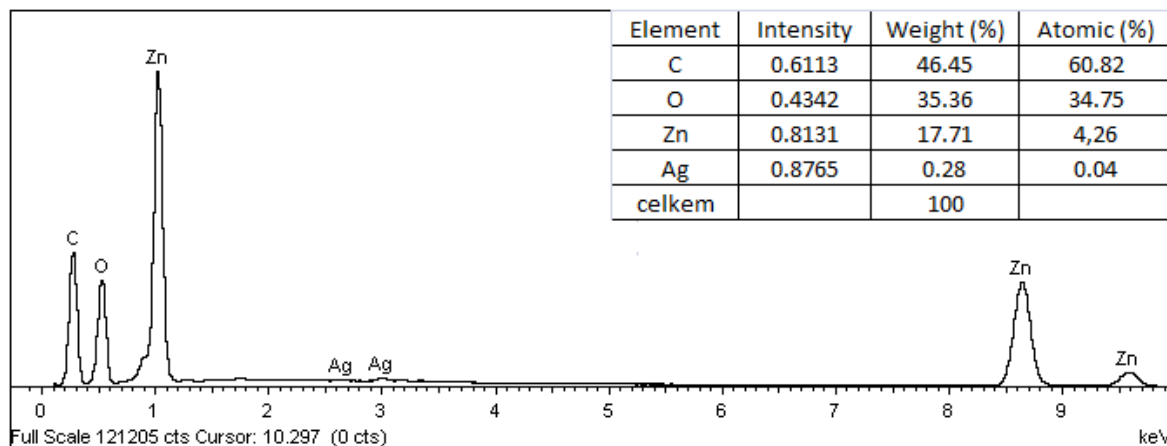


Obr. 34 – EDS spektrum vzorku 1E

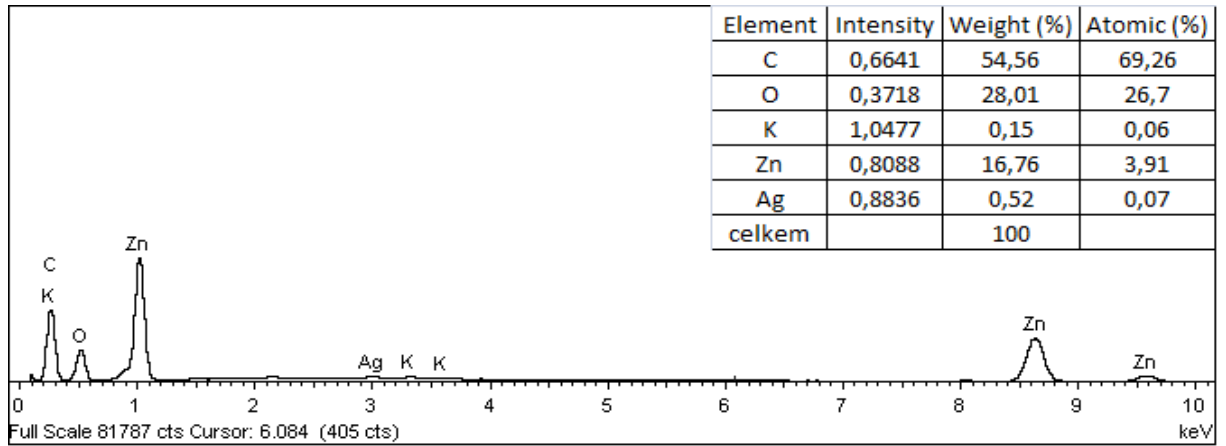
Podle EDS analýzy (obr. 33, 34) lze potvrdit, že připravené struktury obsahují prvky Zn a O. Opět se zde vyskytuje relativně velké množství K, který pochází z prekursoru citranu draselného.

2) Hierarchické struktury

a) Hierarchická struktura složená z nanoplátek



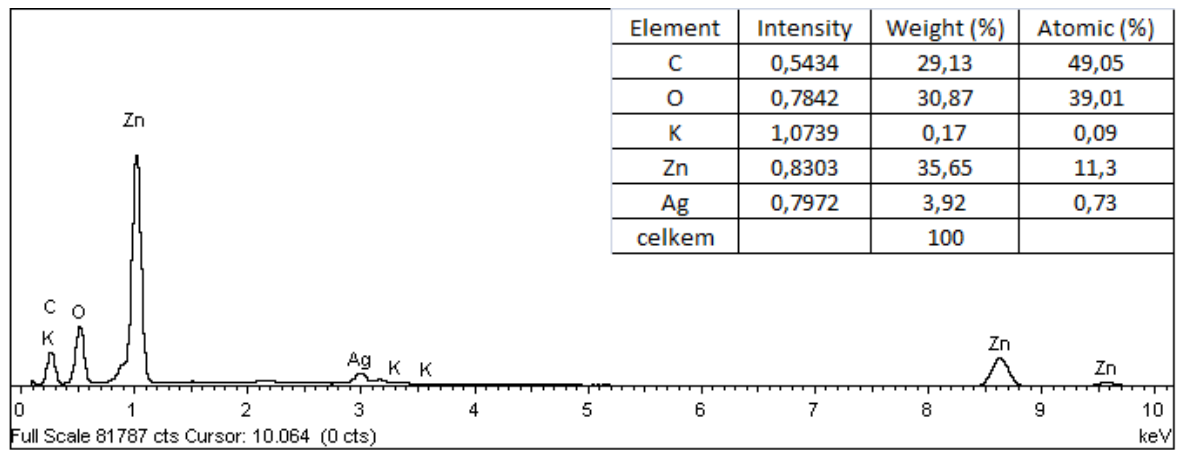
Obr. 35 – EDS spektrum vzorku 2A



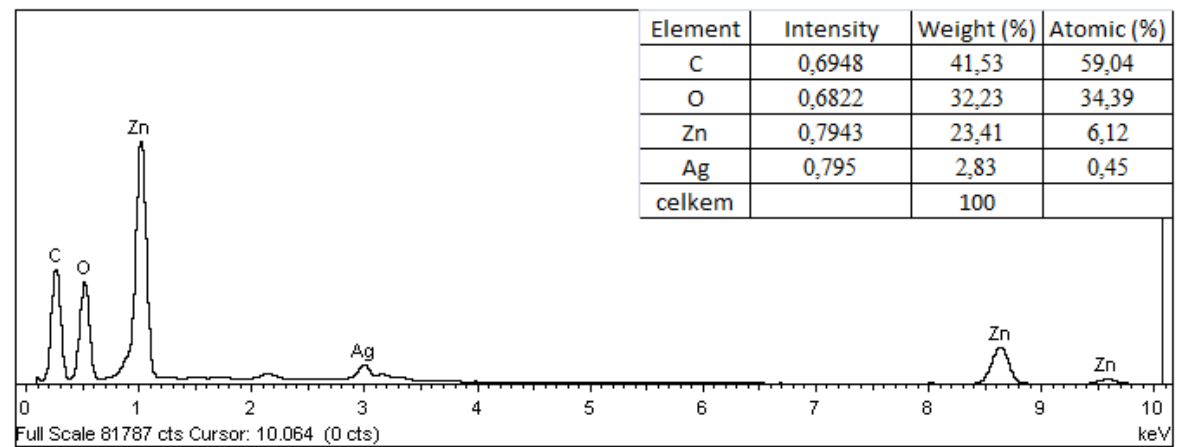
Obr. 36 – EDS spektrum vzorku 2B

Obr. 35 a 36 vykazují vysoký obsah Zn i O a nízký obsah Ag a žádné množství draslíku.

b) Hierarchická struktura složená z nanoplátek s vyšší koncentrací AgNO₃



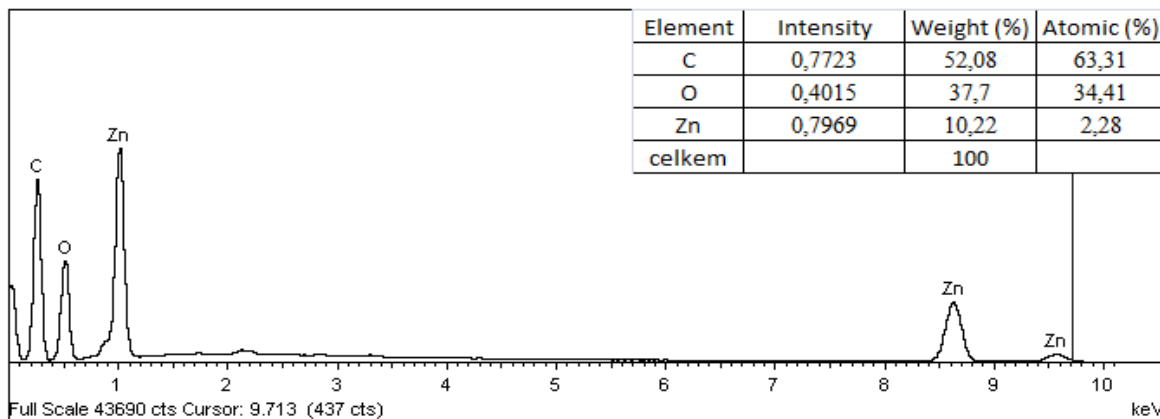
Obr. 37 – EDS spektrum vzorku 2C



Obr. 38 – EDS spektrum vzorku 2D

Jak v předešlém případě EDS analýza potvrzuje přítomnost atomů Zn, O, Ag. Podle očekávání můžeme vypočítat několika násobně navýšení obsahu stříbra, než u vzorku 2A, resp. 2B.

c) Hierarchická struktura bez stříbra

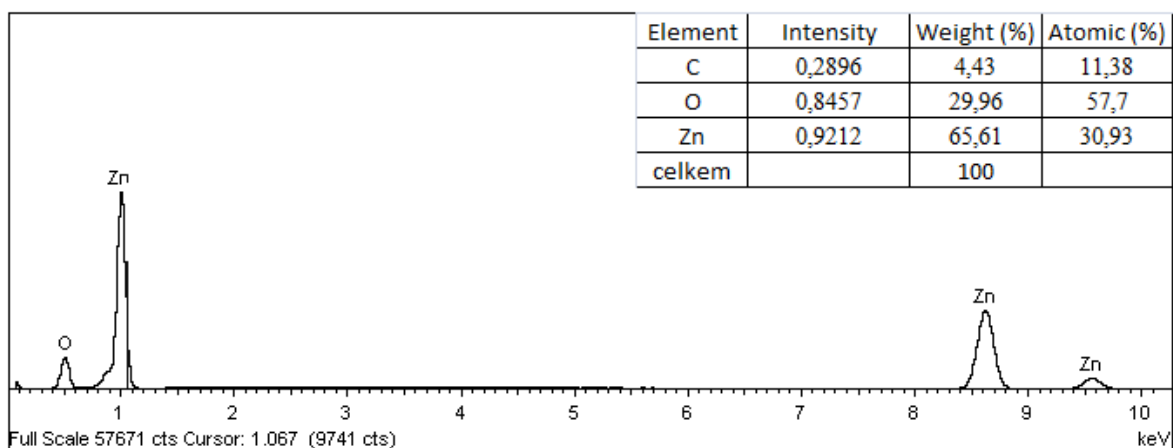


Obr. 39 – EDS spektrum vzorku 2E

EDS analýza potvrzuje přítomnost Zn a O atomů ve vzorku.

3) ZnO mikrohvězdice hvězdice a ZnO tyčinkovitá mikrostruktura s nanočásticemi stříbra

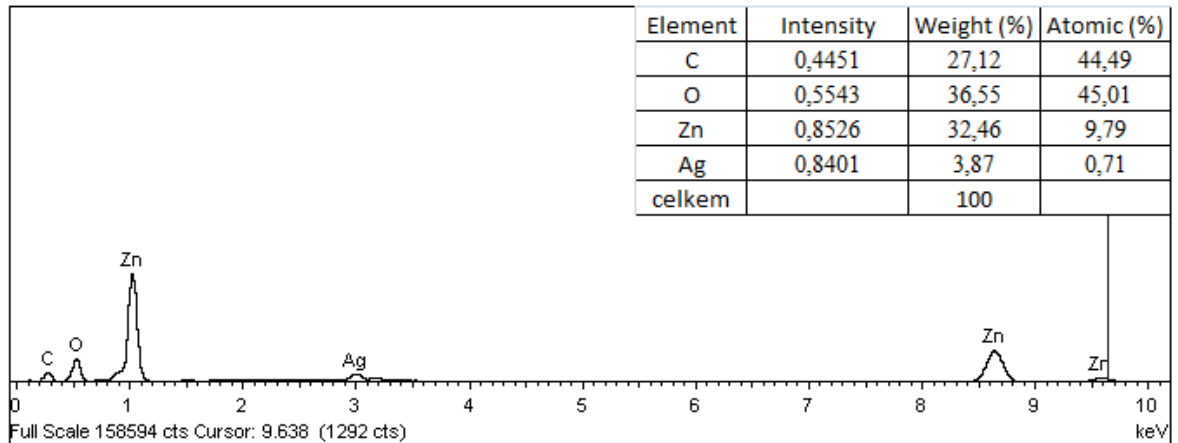
a) ZnO mikrohvězdice hvězdice



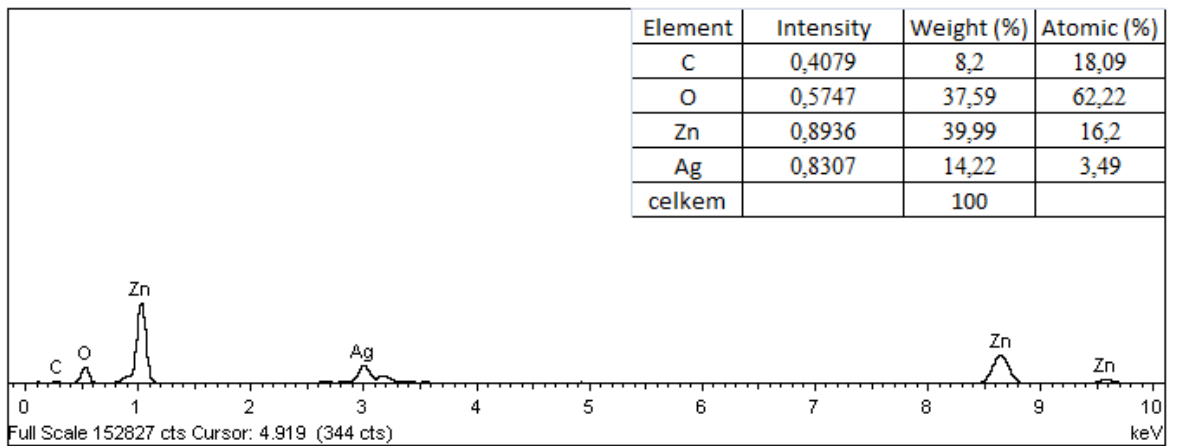
Obr. 40 – EDS spektrum vzorku 3A

Vzorek 3A je tvořen prvky kyslíku a zinku, tudíž se jedná o čistý ZnO, což nám může potvrdit XRD analýza.

b) ZnO tyčinkovitá mikrostruktura s nanočásticemi stříbra

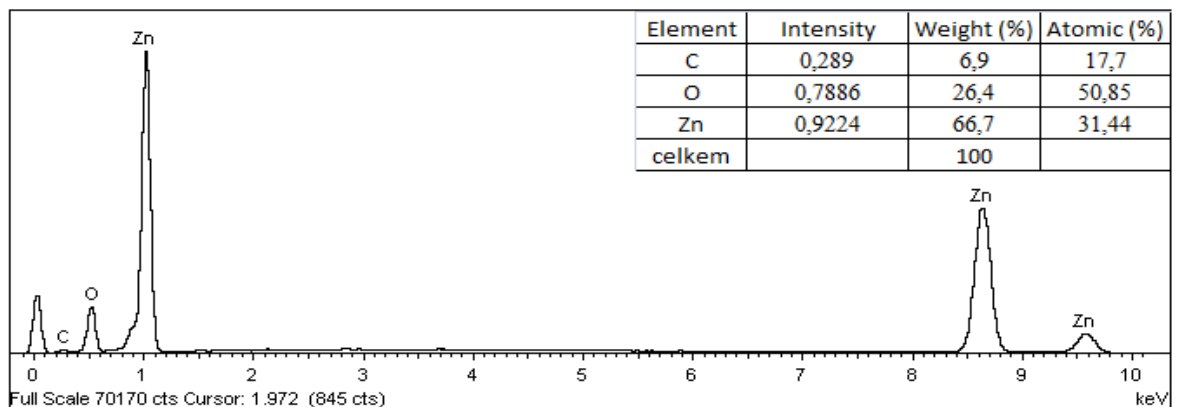


Obr. 41 – EDS spektrum vzorku 3B



Obr. 42 – EDS spektrum vzorku 3C

d) ZnO mikrohvězdice a následná modifikace stříbrem

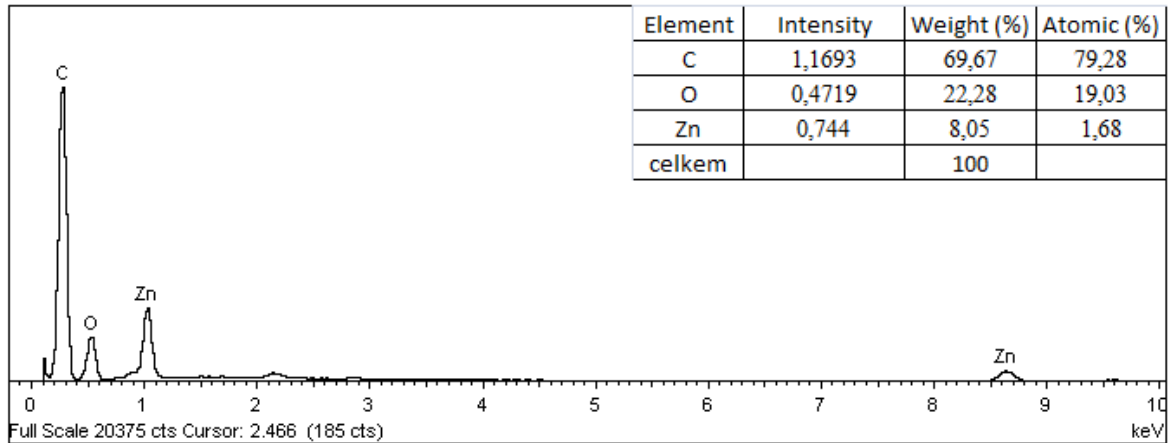


Obr. 43 – EDS spektrum vzorku 3D

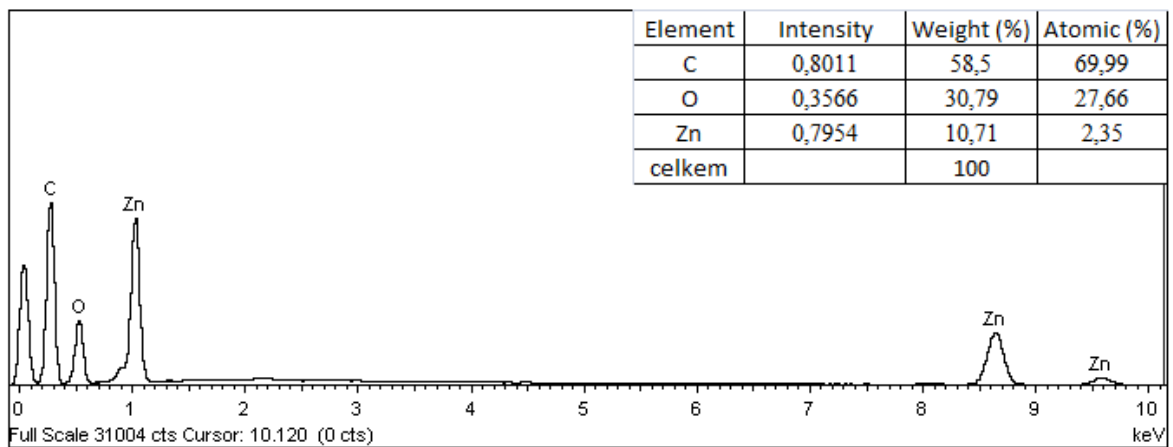
Oproti předchozímu případu, byla snaha modifikovat materiál 3B a 3C stříbrem, což se povedlo, jak můžeme vidět na spektrech obou materiálů, kde je potvrzen jeho výskyt. Naopak u materiálu 3D žádná modifikace stříbrem nenastala.

4) „Doughnut“ struktury

a) ZnO „doughnut“ struktura



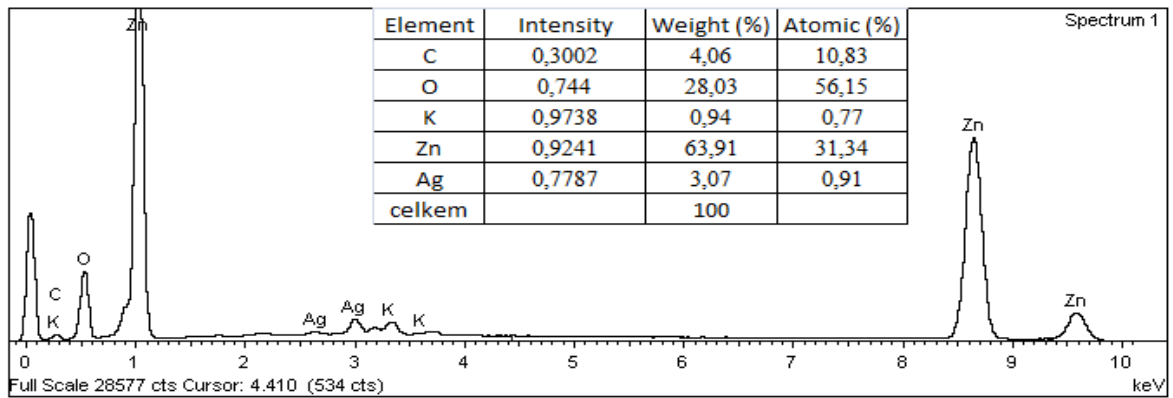
Obr. 44 – EDS spektrum vzorku 4A



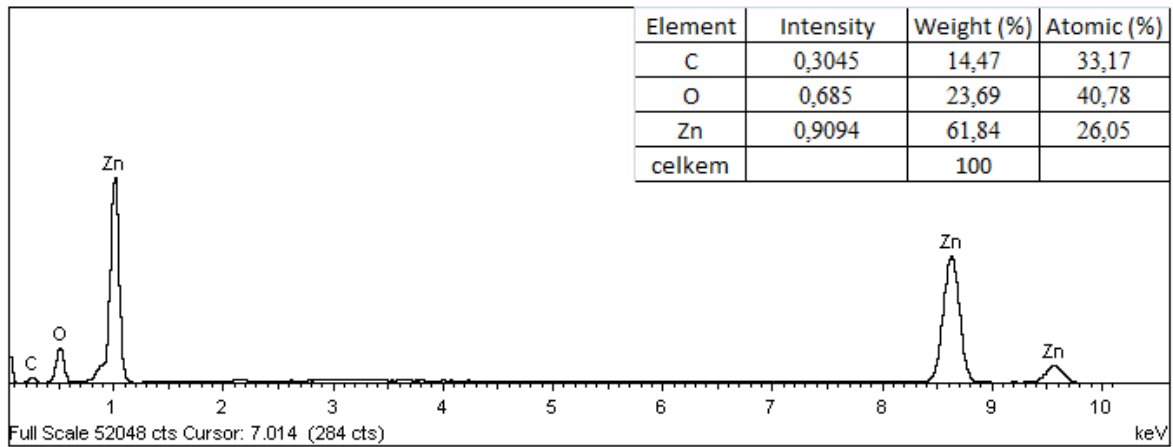
Obr. 45 – EDS spektrum vzorku 4B

Obr. 44, 45 potvrzuje, přítomnost Zn a O atomů. Vysoký obsah uhlíku, je způsoben pronikáním záření skrz materiál až na uhlíkovou pásku.

b) Ag-ZnO „doughnut“ struktura



Obr. 46 – EDS spektrum vzorku 4C



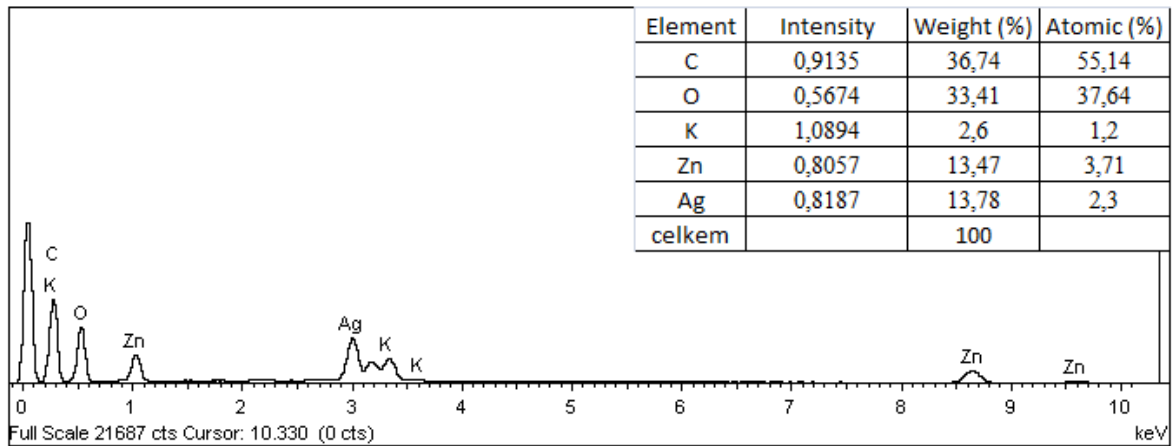
Obr. 47 – EDS spektrum vzorku 4D

Ze spektra obrázku 46 vyplývá, že vzorek 4C (modifikace materiálu 4B) obsahuje značné množství atomů stříbra. V případě vzorku 4D nebylo detekováno pomocí EDS analýzy přítomnost stříbra, pouze částic Zn a O.

5) Modifikace

Sběr dat EDS analýzy se prováděl výhradně z široké plochy povrchů nosičů. Tak aby mohlo být prokázána nebo vyvrácena případná modifikace povrchu nosiče patřičnou látkou v našem případě Ag-ZnO částicemi.

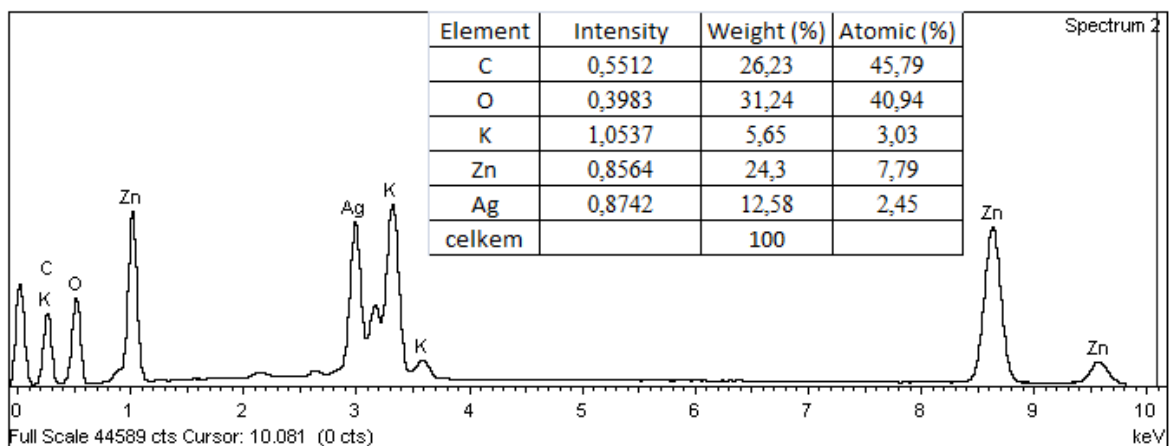
a) Dřevěné piliny



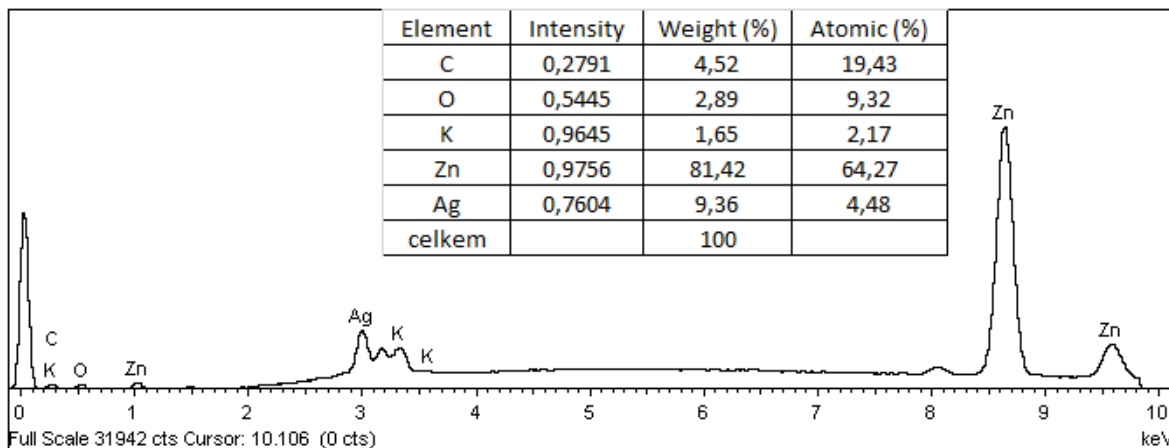
Obr. 48 – EDS spektrum vzorku 5A

EDS analýza vzorku 5A potvrzuje přítomnost Zn i Ag atomů na povrchu přírodního nosiče.

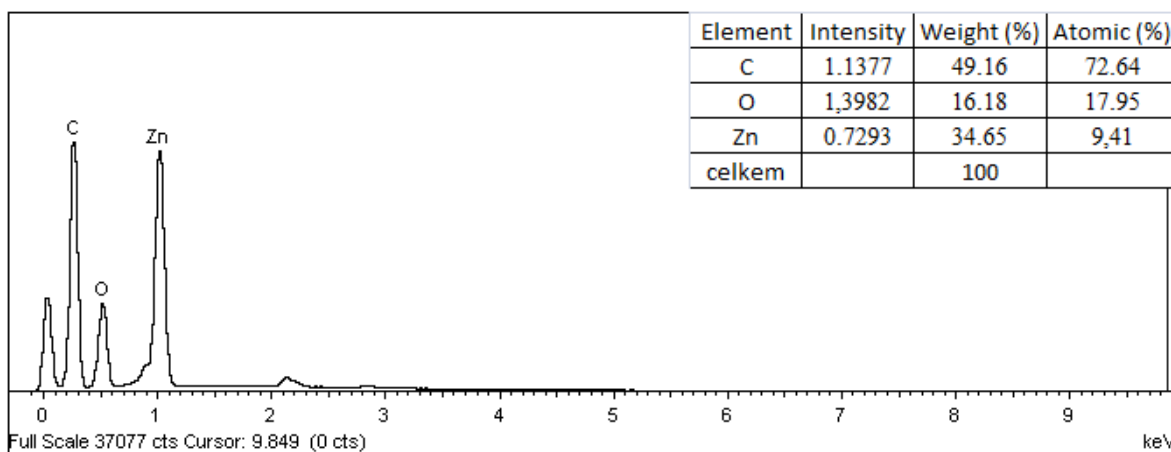
b) Dřevní moučka (pomocí syntézy 1C, 2D, 3A)



Obr. 49 – EDS spektrum vzorku 5B



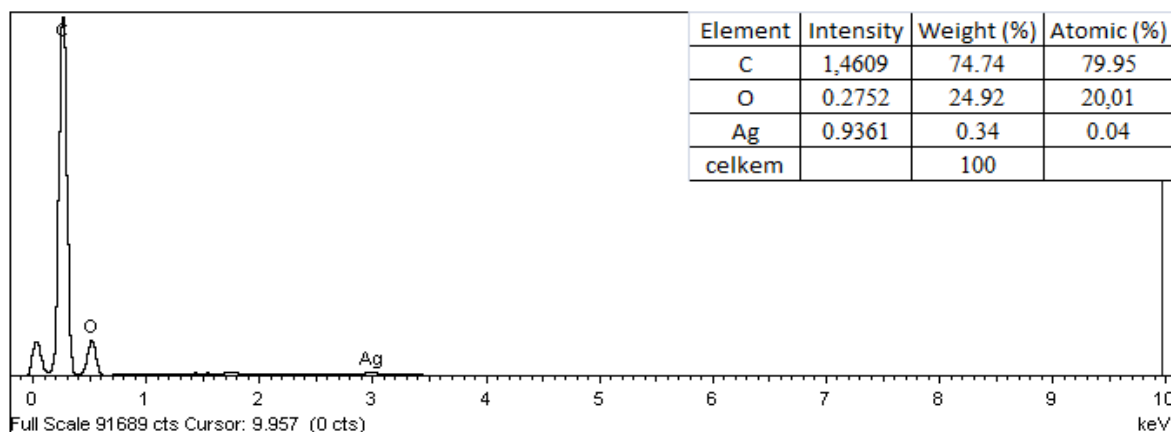
Obr. 50 – EDS spektrum vzorku 5C



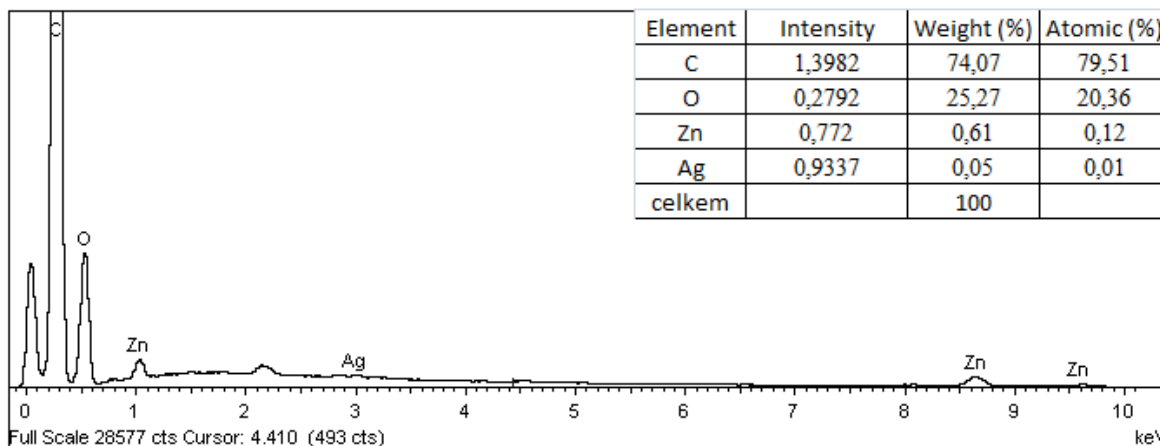
Obr. 51 – EDS spektrum vzorku 5D

EDS analýza vzorků 5B, 5C potvrzuje modifikaci povrchu dřevní moučky Ag, Zn, O atomy. U vzorku 5D ukazuje analýza pouze povrchovou modifikaci pomocí Zn a O atomů.

c) PP vlákna (pomocí syntézy 1C a 2D)



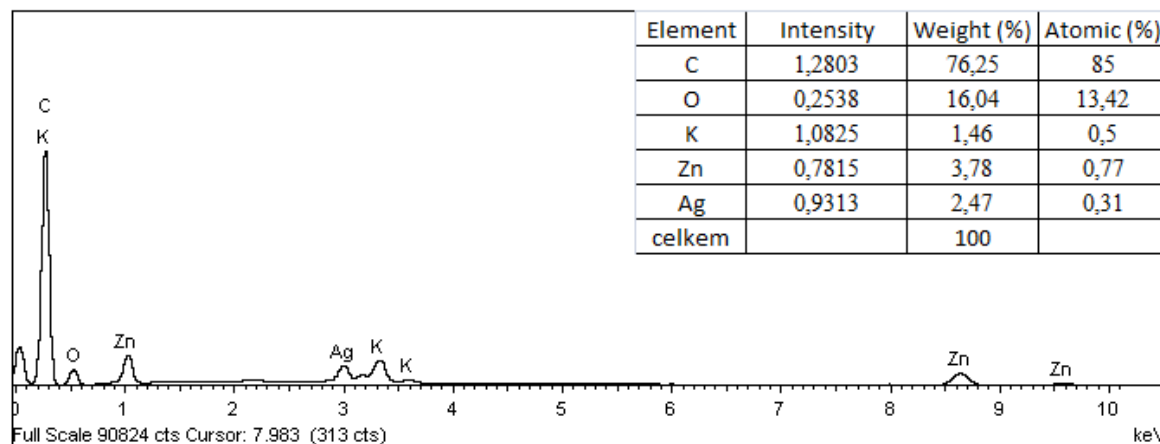
Obr. 52 – EDS spektrum vzorku 5E



Obr. 53 – EDS spektrum vzorku 5F

Podle EDS analýzy vykazuje vzorek 5E modifikaci povrchu pouze stříbrem. Naopak analýza vzorku 5F ukazuje na přítomnost Ag i Zn a O atomů. Vysoký obsah uhlíku je způsoben přítomností nosiče PP, který tvoří objemově neporovnatelné množství oproti modifikované vrstvě. Pro zjištění přesné koncentrace modifikovaných částic, by se musela zanedbat přítomnost uhlíku z povrchu PP vláken a následkem toho by výrazně vzrostla koncentrace prvků Ag, Zn a O, která by se dala považovat za správnou.

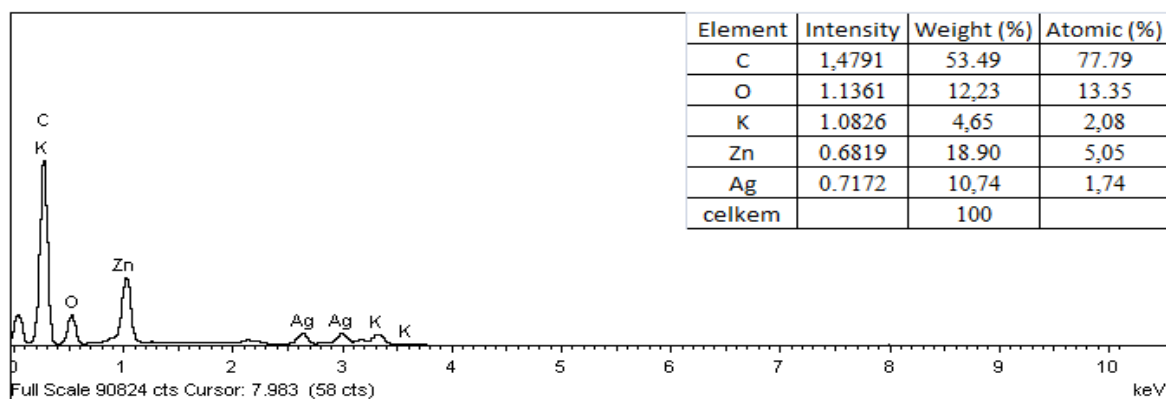
d) Uhlíková vlákna (pomocí syntézy 1C)



Obr. 54 – EDS spektrum syntézy 5G

I zde byl potvrzen výskyt Ag, Zn a O atomů. Kromě těchto atomů jsou zde zastoupeny i atomy K. Jak v předešlém případě vysoký obsah uhlíku připadá na nosič.

e) práškové PVC (pomocí syntézy 1C)



Obr. 55 – EDS spektrum vzorku 5H

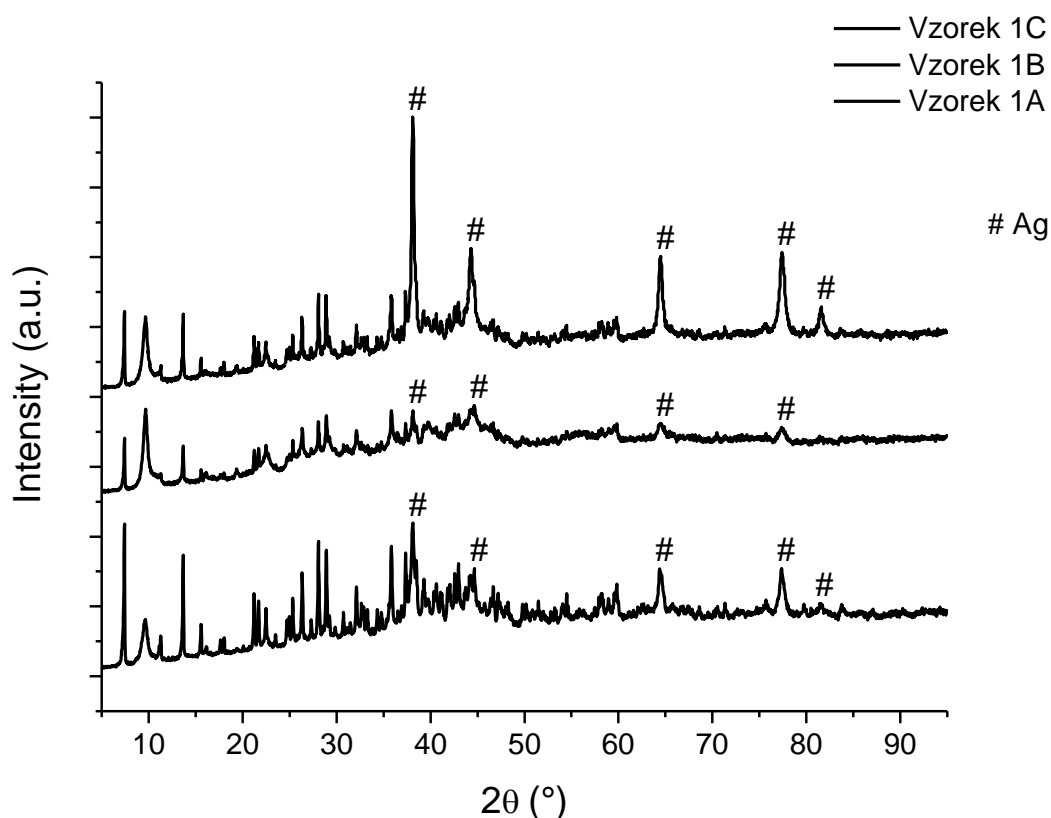
Modifikovaný povrch sfér PVC byl potvrzen výskytem Ag, Zn a O atomů. Kromě těchto atomů sou zde zastoupeny i atomy K.

10.3 XRD analýza

Měření bylo provedeno na rentgenovém difraktometru PANALYTICAL X'PERT PRO se zdrojem záření CuK α o vlnové délce $\lambda = 0,154$ nm při pokojové teplotě. Měření bylo nastaveno v rozmezí 2θ od 5° do 95° . Vlivem nedostatečného množství některých připravených materiálů se analýza prováděla v transmisním módu mezi dvěma fóliemi nebo pomocí podloženého sklíčka. Tento aspekt v některých případech snižoval intenzitu charakteristických píků či úplné vymizení píků a tím pádem vznikala zašuměná spektra s nižším obsahem informace.

1) Bi-pyramidické struktury

a) B-pyramidický tvar

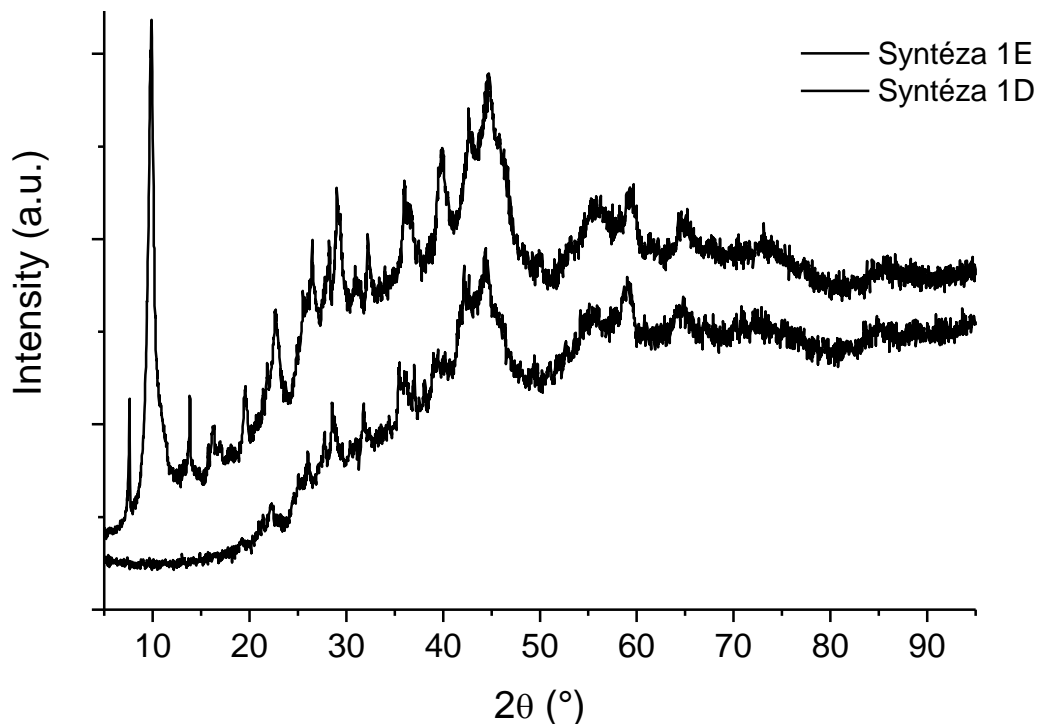


Obr. 56 – XRD spektrum syntézy 1A, 1B, 1C

Obrázek 56 ukazuje přítomnost krystalické fáze stříbra, která s průběhem času stoupá, dále také dochází ke snížení obsahu nečistot v oblasti od 5° do 30° . Z obrázku jsou patrné charakteristické píky pro krystalickou fázi ZnO v oblasti $31 - 36^\circ$. Dále se ve spektru nachází

viditelné píky v rozmezí 10 - 15°. Mohlo by se jednat o komplexy, uhličitany nebo dusičnany zinku.

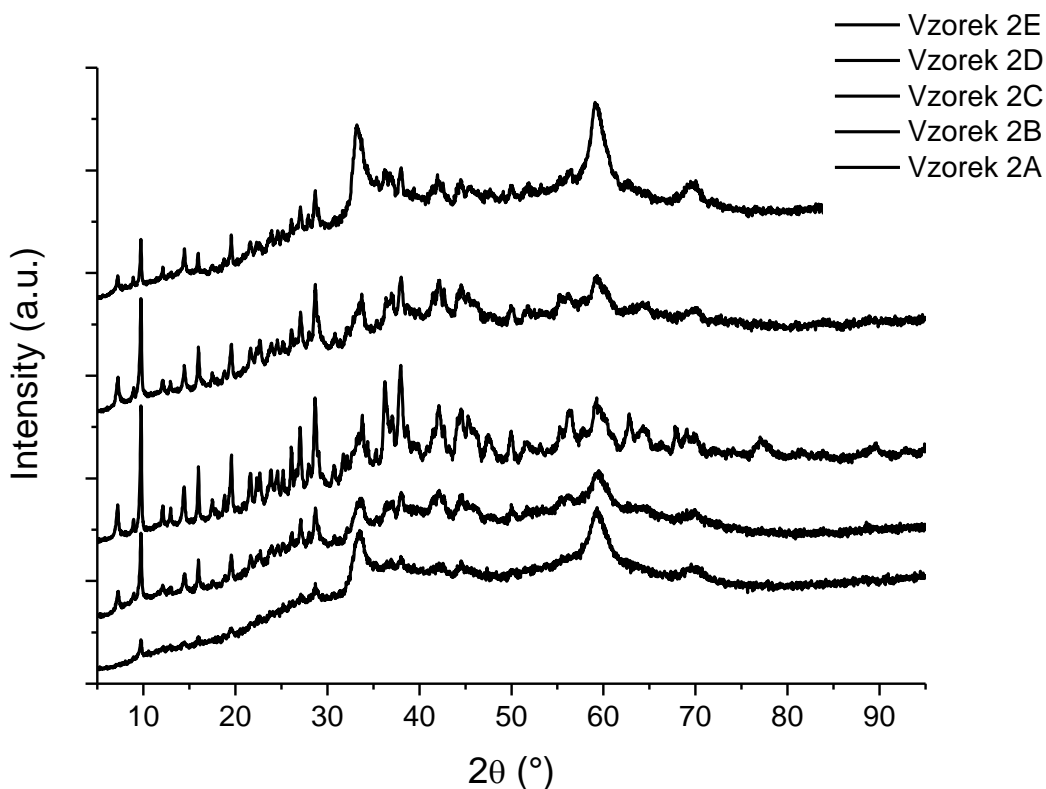
b) Bi-pyramidický tvar bez stříbra



Obr. 57 – XRD spektrum syntézy 1D, 1E

Jak můžeme pozorovat na obrázku 57 spektrum je značně zašuměné, což je způsobeno podmínkami měření (měření na průchod, podložení sklíčkem) s nízkou intenzitou charakteristických píků a ztrátou krystalografických údajů příslušných materiálů. U spekter vzorků 1D a 1E se žádné stříbro nenachází (nebylo použito pro syntézu). Zajímavostí je pík v okolí 10°. Zde by se mohly vyskytovat komplexy zinku s uhličitany nebo dusičnany.

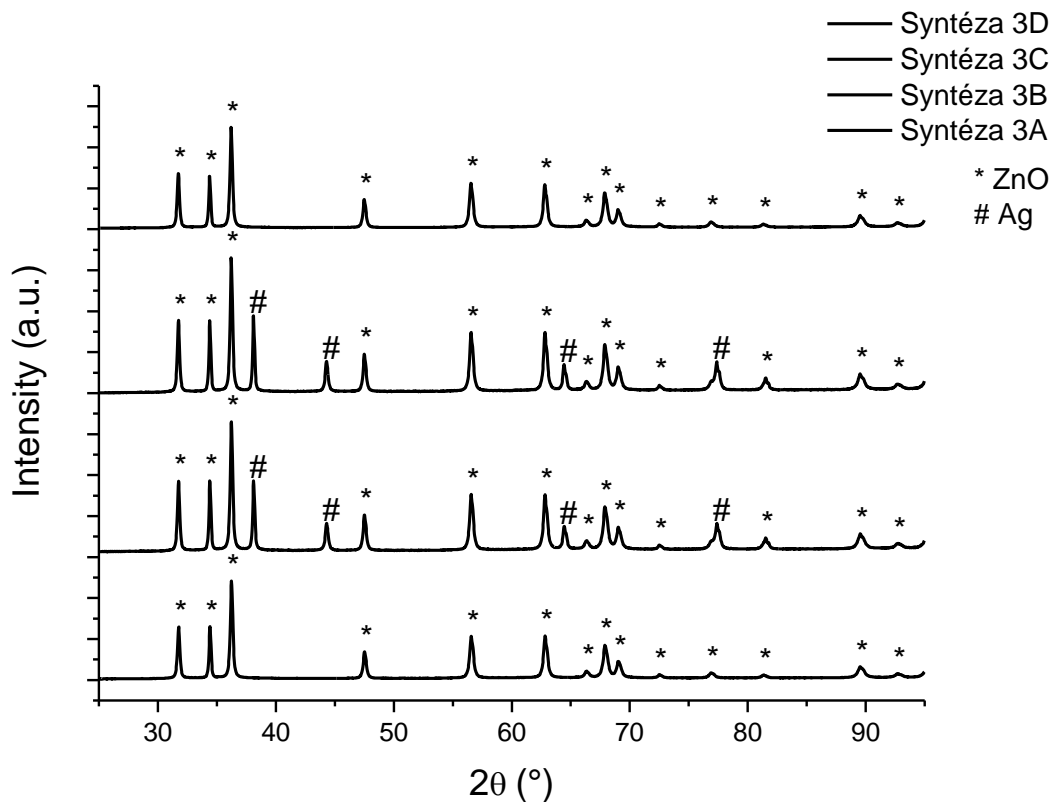
2) Hierarchická struktura s nanoplátky



Obr. 58 - XRD spektra vzorků 2A, 2B, 2C, 2D, 2E

Při vyhodnocení spekter vzorků 2A až 2E musíme vzít v úvahu fakt, že daná struktura materiálů je velmi složitá (hierarchická), složena z nanoplátek, které mohou způsobovat interakci, lom, odraz rentgenového paprsku při dopadu na tyto plochy, což může být jeden z důvodů, proč je spektrum silně zašuměné, intenzita nízká a odčítání z něj značně složité. V případě těchto materiálů se nám nepovedlo přiřadit spektra k nějaké známé krystalické struktuře. Vidíme, že materiál 2E a 2A obsahují dva značně široké píky. U ostatních vzorků je velmi zřetelný pík na pozici 10°. Zde by se mohly vyskytovat komplexy zinku s uhlíčitany nebo dusičnany. Ze znalosti EDS můžeme usoudit, že v případě vzorku 2E struktura obsahuje atomy zinku, v případě vzorků 2A až 2D obsahuje navíc i atomy stříbra.

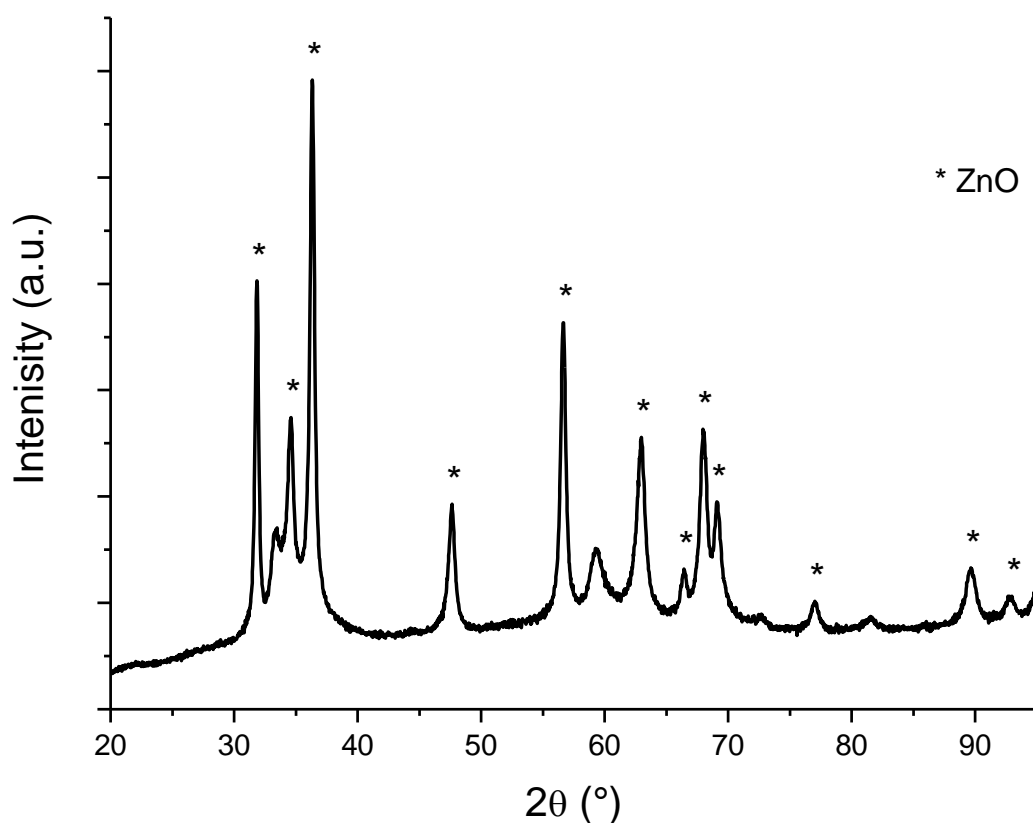
3) ZnO mikrohvězdice a ZnO tyčinkovitá mikrostruktura s nanočásticemi stříbra



Obr. 59 XRD spektra vzorků 3A, 3B, 3C, 3D

Vzorek 3A obsahuje krystalickou strukturu částic ZnO. Spektrum vzorků 3B a 3C popisuje úspěšnou modifikaci vzorků 3A nanočásticemi stříbra, jak ukazuje spektrum výše. U vzorku 3D byla také provedena modifikace stříbrem, ale ve dvou stupních. Spektrum nám potvrzuje, že modifikace nebyla úspěšná, jelikož se jedná o čistý ZnO, což potvrzují i výsledky z EDS analýzy.

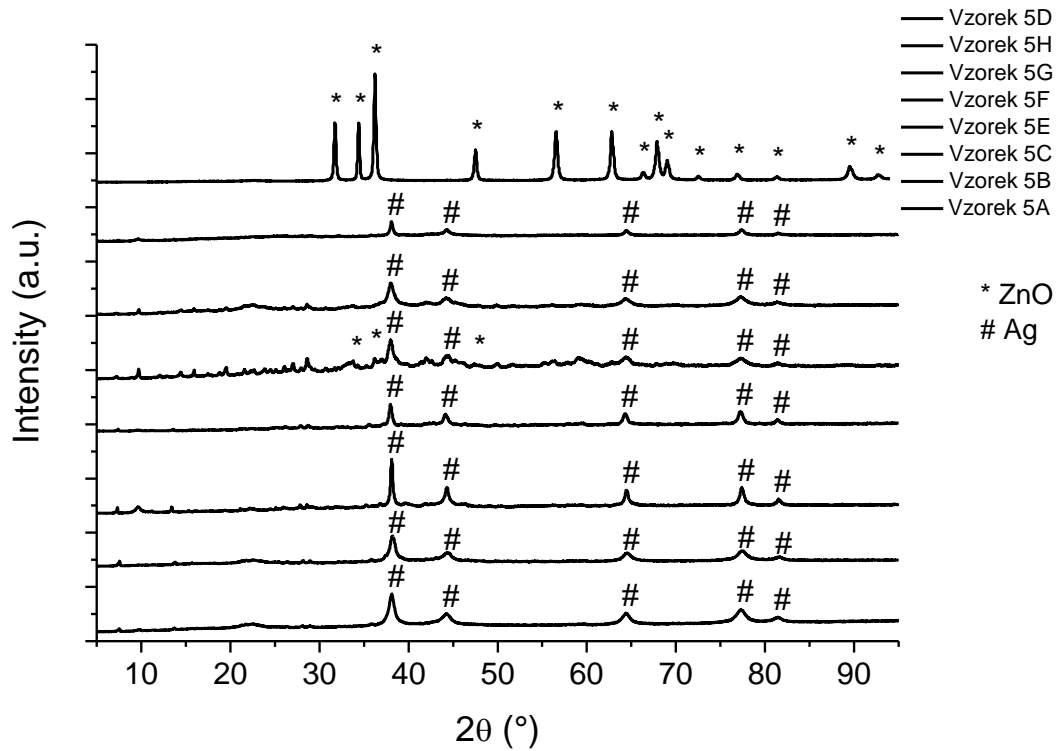
4) ZnO „doughnut“ struktura



Obr. 60 – XRD spektrum vzorku 4A

U vzorků 4A byla připravena krystalická struktura ZnO mikročástic. U ostatních analogicky prováděných syntéz (4B, 4C, 4D) nemohla být z důvodu velmi nízkého množství tato analýza provedena, ale dá se předpokládat ze znalosti SEM a EDS charakteristiky, že ostatní vzorky obsahují krystalickou strukturu ZnO mikročástic a v případě vzorku 4C i krystalickou strukturu nanočástic stříbra.

5) Modifikace



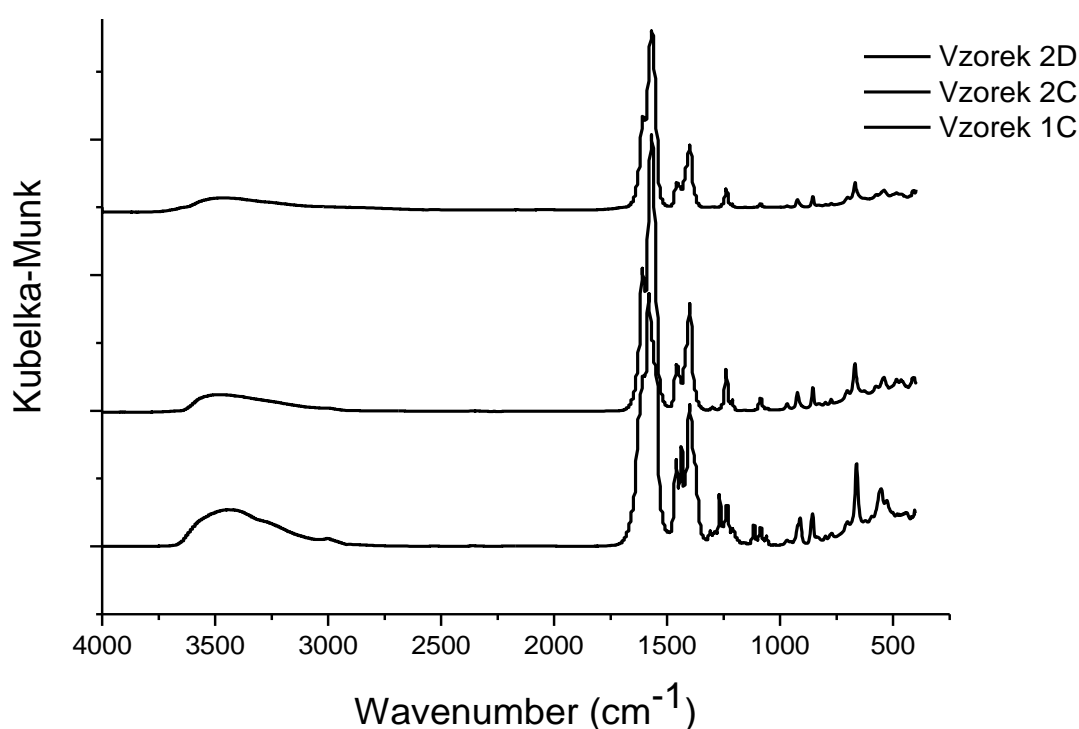
Obr. 61 – XRD spektra vzorků 5A, 5B, 5C, 5D, 5E, 5F, 5G, 5H

XRD analýza modifikovaných povrchů nám ukazuje, že vzorek 5D byl modifikovaný částicemi ZnO o pravidelném uspořádání. V případě vzorku 5F byl materiál modifikován Ag-ZnO částicemi. U ostatních vzorků (5A, 5B, 5C, 5E, 5G, 5H) byl materiál modifikován pouze stříbrem s krystalickým uspořádáním.

10.4 FTIR – metoda difúzní reflektance (DRIFT)

Pro měření FTIR byly vybrány reprezentativní vzorky minimálně však z každé série jeden. FTIR bylo prováděno na přístroji Nicolet iS5 metodou DRIFT při počtu skenů 64 se spektrálním rozsahem od 550 do 4000 cm^{-1} . Příprava probíhala nejprve rozemletím příslušného množství neabsorbujícího materiálu, v našem případě KBr, který sloužil jako pozadí. Poté byl příslušný vzorek smíchán s KBr a následovalo vložení do štěrbinu přístroje, kde probíhalo vlastní měření spekter.

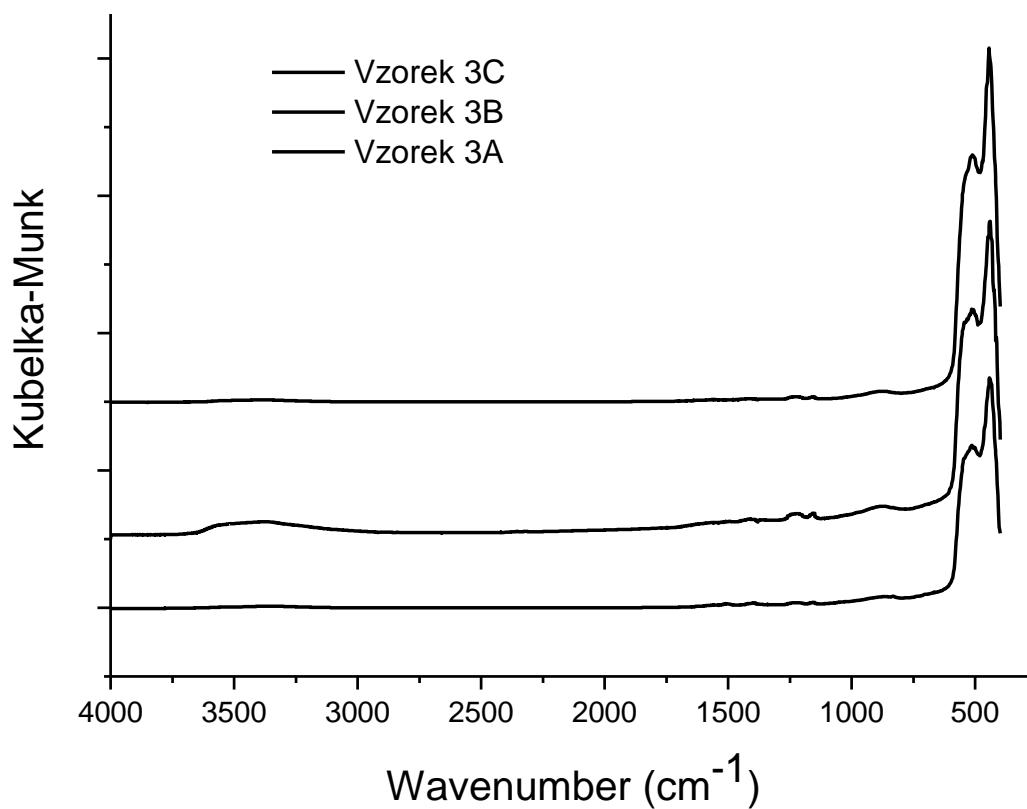
1) Bi-pyramidická struktura a hierarchické struktury s nanoplátky



Obr. 62 – FT-IR spektra vzorků 1C, 2C, 2D

Na obr. 62 jsou uvedena spektra vzorků 1C, 2C, 2D. Na první pohled je zřejmé, že jsou si jednotlivá spektra velmi podobná. Porovnáním naměřeným spekter s literaturou [57, 58, 59] byl potvrzen výskyt pásů O-H vazeb přibližně na 3450 cm^{-1} , dále se na vlnočtech 1600 cm^{-1} a 1375 cm^{-1} vyskytují pásy valenčních vibrací poukazující na přítomnost uhličitanových vazeb C-O, C=O které pravděpodobně pochází z octanu zinečnatého dihydrátu [57]. Pásky v oblasti 1375 cm^{-1} by podle jiné studie mohly taktéž odpovídat absorpcím (NO_3^-) skupin [59], pocházejících z dusičnanu stříbrného. Výskyt pásů na vlnočtu 500 cm^{-1} typických pro Zn-O polárně kovalentní vazbu v objemu oxidu zinečnatého není patrný. Spektra stříbra se touto metodou nedají identifikovat. Tato metoda nám potvrzuje zjištěné skutečnosti z analýzy rentgenové difrakce o obsahu ZnO ve vzorku.

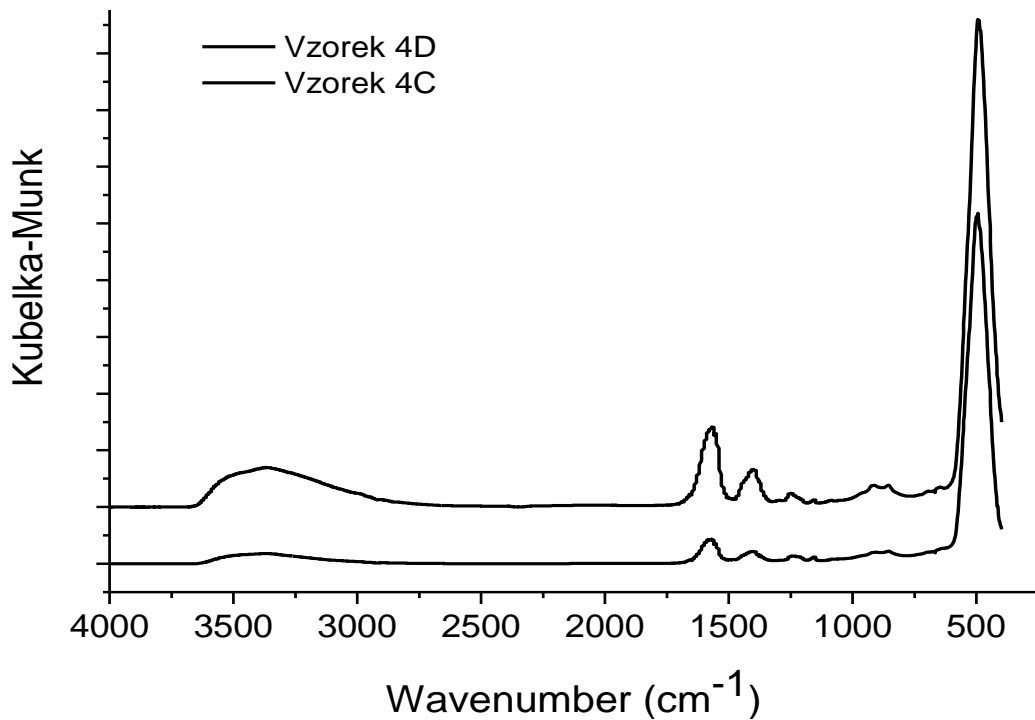
2) ZnO mikrohvězdice a ZnO tyčinkovitá mikrostruktura s nanočásticemi stříbra



Obr. 63 – FT-IR spektra vzorků 3A, 3B, 3C

Na obr. 63 jsou uvedena FT-IR spektra vzorků 3A, 3B, 3C. Porovnáním s literaturou [60, 61, 62] byl prokázán výskyt absorpčních pásů odpovídajících Zn-O vazbám v oblasti vlnočtu 500 cm⁻¹.

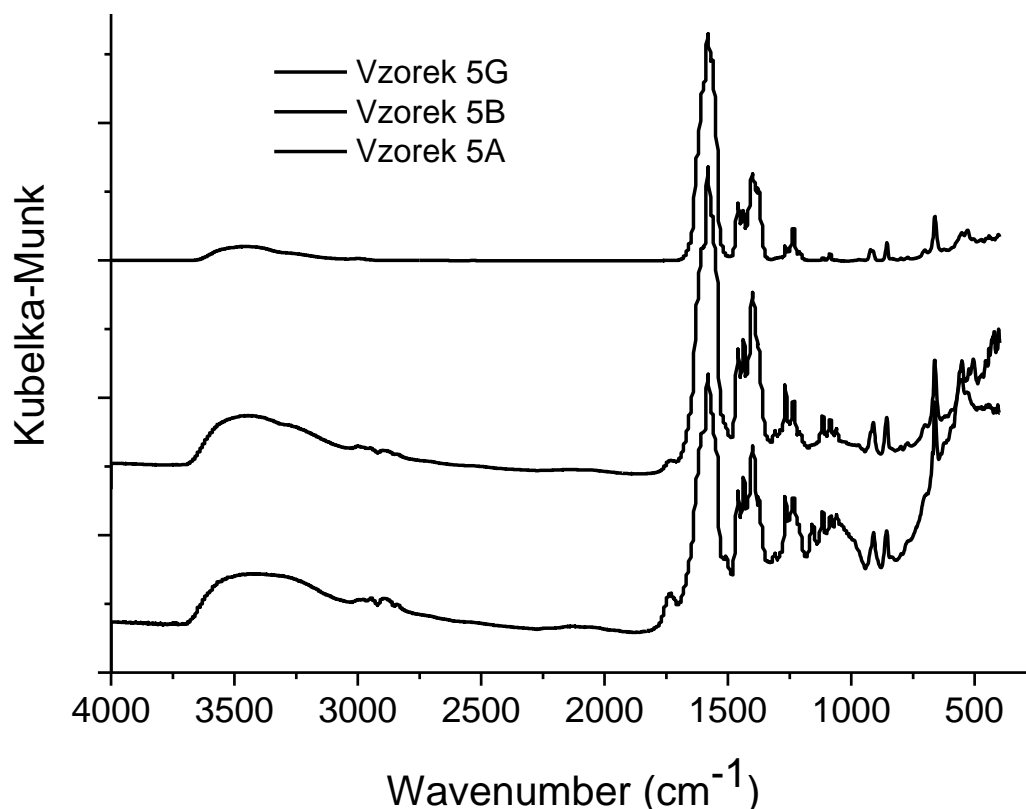
3) ZnO „doughnut“ struktury s nanočásticemi stříbra



Obr. 64 – FT-IR spektra vzorků 4C, 4D

Obr. 64 ukazuje FT-IR spektra vzorků 4C a 4D. Tak jako u obr. 71 se i zde vyskytují pásy O-H vazeb příslušné vlnočtu 3450 cm⁻¹. Dalšími charakteristickými pásmy jsou pásy v oblastech vlnočtu 1600 cm⁻¹ a 1375 cm⁻¹ reprezentující přítomnost uhličitanových vazeb C-O a C=O [57]. V oblasti vlnočtu 500 cm⁻¹ se vyskytují pásy Zn-O vazeb [60, 61, 62].

4) Modifikace



Obr. 65 FT-IR spektra vzorků 5A, 5B, 5G

Na obr. 65 můžeme vidět FT-IR spektra modifikovaných vzorků 5A, 5B, 5G. Absorpční pásy velmi podobné jako u vzorků 1A, 2C, 2D a při porovnání s literaturou [57] navíc obsahují typický absorpční pás C-H vazeb na vlnočtu 2900 cm⁻¹. Výskyt pásů Zn-O vazeb na vlnočtu 500 cm⁻¹ není detekován.

11 DISKUSE

SÉRIE 1, 2

Jak je patrné ze SEM analýzy v sérii 1 byly připraveny bi-pyramidické mikrostruktury s obsahem i bez obsahu stříbra. Jako první hlavní faktor, který napomáhá tvorbě této struktury je koncentrace citranu draselného jako redukčního činidla, kdy při molární koncentraci 0,5 vznikaly zmíněné bi-pyramidy a při nižší koncentraci 0,1M vznikali u série 2 hierarchické struktury. Druhým významným faktorem je délka syntézy. Bylo zjištěno, že s rostoucí dobou reakce rostla krystalická fáze částic, jak je vidět na obrázcích 13 a 14, kdy roste polydisperzní struktura a klesá amorfní podíl.

Pro ověření vlivu stříbra na formující se strukturu ZnO byly provedeny syntézy s obsahem a bez obsahu prekurzoru stříbra. U série 1 se jednalo o srovnání vzorků bez obsahu stříbra 1D, 1E se vzorky s obsahem stříbra 1A, 1B, 1C. U série 2 se jednalo o vzorek bez obsahu stříbra 2E se zbylými vzorky. Ze SEM fotografií nebyl pozorován žádný vliv na vzniklé struktury ZnO. EDS analýza naznačuje, že všechny vzorky obsahují atomy zinku a kyslíku. Kde byl použit do syntéz prekurzor AgNO_3 , obsahují vzorky i atomy stříbra. Ovšem XRD měření naznačují, že krystalická fáze u vybraných materiálů je do značné míry u ZnO struktur ojedinělá. Ukazuje se, že se jedná převážně o sloučeniny zinku s octany, dusičnany a uhličitany – pík na 10° , což nám potvrzuje i FTIR měření, kde se nevyskytují charakteristické píky Zn-O vazeb, na vlnočtu 500 cm^{-1} , ale za to se objevují uhličitánové vazby na vlnočtech 1600 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} a vazby (NO_3^-) na vlnočtu 1375 cm^{-1} .

Ze získaných informací vyplývá, že systémy obsahovaly značné množství nečistot, nezreagovaných prekurzorů a redukčních, srážecích činidel. Nabízí se otázka, zda nebyl proces syntézy předčasně ukončen nebo zda neobsahoval vysoké koncentrace vstupních surovin. Tomuto problému bude v budoucnu věnováno více pozornosti.

SÉRIE 3

U této série bylo cílem připravit pomocí mikrovlnné syntézy v jednom a dvou krocích hybridní mikročástice Ag-ZnO nebo modifikovat mikrostrukturu připravenou ZnO nanočásticemi stříbra. Ze SEM analýzy je patrné, že byla připravena čistá ZnO mikrostruktura, kterou reprezentuje vzorek 3A. Tento materiál byl ve druhém kroku úspěšně modifikován nanočásticemi stříbra (vzorky 3B, 3C). Tuto skutečnost potvrzují EDS a XRD analýzy. Připravit hexagonální mikrostrukturu ZnO s obsahem nanočástic stříbra v jednom kroku

(vzorek 3D) skončilo neúspěšně, což potvrdily i metody EDS, SEM a XRD. Při těchto syntézách byl posuzován vliv koncentrace srážecího činidla HMT na vzniklou mikrostrukturu ZnO. Jak je patrné ze SEM analýzy, při vysoké koncentraci 0,4 mol HMT se začala pravidelná hvězdicová ZnO mikrostruktura rozkládat na hexagonální duté tyčinky, za to při nízké koncentraci HMT (0,04 mol) vznikaly polydisperzní hvězdicové útvary.

SÉRIE 4

Experimenty vycházely ze znalosti literatury [29], kdy bylo použito konvenčního ohřevu pro získání ZnO mikrostruktury. Motivací série 4 byla příprava tytéž ZnO struktur jak v literatuře, pomocí tlakového mikrovlnného systému, ale obohacené o nanočástice stříbra. Jak potvrzuje SEM analýza a FTIR, u všech vzorků byly připraveny doughnut ZnO struktury. V případě vzorku 4C se povedla modifikace nanočásticemi stříbra oproti vzorku 4D, kde se stříbro nevyskytuje. Tuto skutečnost nám potvrzují EDS a XRD analýzy.

Experimentálně bylo zjištěno, že způsob nukleace má zásadní vliv na následnou strukturu částic. V případě vzorku 4C probíhala nukleace 30 minut pozvolným mícháním, mezitím se vytvořila nukleační centra, ze kterých při syntéze začala růst doughnut struktura ZnO, na kterých se později uchytily nanočástice stříbra. Ovšem v případě vzorku 4D, kdy nukleace probíhala 30 minut v ultrazvukové lázni, došlo k vytvoření nukleačních center mnohem razantněji a následkem toho vznikly ZnO struktury, na kterých se nestačily uchytit nanočástice stříbra. Můžeme si také povšimnout, že struktury jsou nepatrně větší a rozmanitější a ve velkém počtu zastoupeny dvousférickou ZnO strukturou. Jak je vidět na SEM obrázku vzorku 4A, doughnut ZnO struktura vznikla i po zkrácení doby nukleace na 20 minut, ale vzorek obsahuje mnohem více amorfni fáze. Nutno uvést, že příprava doughnut Ag-ZnO struktur byla prováděna i v otevřeném systému za stejných výchozích podmínek jako u syntézy 4C, s tím rozdílem, že nukleace probíhala 30 minut v ultrazvukové lázni. Bylo zjištěno, že žádné struktury podobné doughnut strukturám nevznikly. Z toho lze vyvodit závěr, že tlak hraje významnou roli při tvorbě těchto struktur.

SÉRIE 5

Povrchy přírodních i syntetických nosičů byly modifikovány Ag, ZnO a Ag-ZnO mikro-nanočásticemi pomocí různých postupů mikrovlnné syntézy v otevřeném systému. Dřevní moučka (vzorek 5D) byla modifikována hvězdicovou hexagonální ZnO mikrostrukturou. Polypropylénové vlákna (vzorek 5F) byla modifikována mikro-nanočásticemi Ag-ZnO. Tyto modifikace potvrzují analýzy SEM, EDS, XRD. Zbýlé materiály byly modifikovány

nanočásticemi stříbra, dále obsahovali i atomy zinku v nesespecifické podobě. Složitá byla modifikace práškového PVC – 5H, protože kulové částice PVC měly maximálně dvakrát větší rozměr než vznikající mikročástice a proto velká část materiálu skončila mimo povrch. I u ostatních vzorků zůstal při filtraci práškový materiál na filtračním papíře. Zde je zapotřebí zkorrigovat navážky modifikačních materiálů. Z experimentů vyplývá, že při modifikaci povrchu mikronosičů dochází k modifikaci slabou vrstvou částic a proto postačuje velmi nízké množství tohoto materiálu, což je žádoucí.

Z bezpečnostních důvodů byly modifikace povrchů nosičů provedeny jen v otevřeném mikrovlnném systému.

ZÁVĚR

Pomocí mikrovlnného otevřeného i uzavřeného systému byly připraveny různé ZnO mikrostruktury a Ag-ZnO mikro-nanostruktury, což potvrzují i příslušné metody SEM, EDS, XRD a FTIR. Provedené experimenty prokazují vliv času, tlaku, koncentrací prekurzorů, srážecích a redukčních činidel, které se významně podílí na tvorbě mikro-nanostruktur.

- SÉRIE 1, 2

Byly připraveny bi-pyramidické mikrostruktury a hierarchické mikrostruktury s nanoplátky. Z měřených analýz nebylo potvrzeno, že se jedná o ZnO, nýbrž nejspíše o zinečnaté sloučeniny (dusičnany, uhličitany), nicméně nanočástice stříbra byly detekovány v obou případech. Z experimentálních měření byly zjištěny faktory, které ovlivňují tvorbu těchto mikrostruktur, kterými jsou měnící se koncentrace redukčního činidla citranu draselného a celková doba probíhající reakce.

- SÉRIE 3

Z experimentálních pokusů bylo potvrzeno, že proběhla úspěšná příprava ZnO mikrohvězdic a Ag-ZnO hexagonálních mikrotýčinek. Bylo zjištěno, že na tvorbu těchto Ag-ZnO mikrostruktur má vliv koncentrace srážecího činidla HMT.

- SÉRIE 4

Byly připraveny ZnO doughnut struktury s následnou úspěšnou modifikací stříbra. Z experimentálních měření je patrné, že na tvorbu těchto doughnut struktur má vliv nukleace před samotnou syntézou a i tlak, při kterém reakce probíhá.

Experimenty se syntézou 5A až 5H na povrchu zmiňovaných nosičů byly souhrnně označeny jako SÉRIE 5. Z výše zmiňovaných důvodů probíhala modifikace částicových plniv jen v otevřeném systému. Povrchy vybraných nosičů byly modifikovány pomocí ZnO mikročástic i Ag-ZnO mikro-nanostruktur.

- SÉRIE 5

Dřevní moučka byla úspěšně modifikována ZnO mikrohvězdicemi a na povrch PP vláken byly úspěšně zachyceny mikro-nanočástic Ag-ZnO. Ostatní nosiče byly namodifikovány nanočásticemi stříbra a dále obsahovaly nesespecifické zinečnaté struktury.

Provedené experimenty ukazují velkou variabilitu a potenciál mikrovlnami asistované syntézy pro přípravu nanostrukturovaných plniv obsahujících Ag a nejen ZnO, ale také jiné formy zinečnatých sloučenin. S ohledem na praktické využití byla úspěšně prozkoumána možnost přípravy těchto látek na povrchu práškových nebo vláknitých nosičů, takže výsledné materiály obsahovaly relativně malá množství Ag a Zn deponovaná ovšem nikoliv v objemu, a zároveň se však teoreticky zachovala snadná zpracovatelnost práškové formy původního nosiče jako plniva do plastů a kompozitů.

Další práce směřující k praktické aplikaci bude pokračovat ověřením antimikrobiálního účinku, a také jejich dispergovatelnosti do různých polymerních matric a testování užitečných vlastností těchto materiálů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] L. BARTOVSKÁ, M. ŠIŠKOVÁ: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav* [online]. Praha: VŠCHT Praha, 2005. ISBN 80-7080-579-X.
dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages!\[\]\(756219e9389f679d57027482aa5cf5fc_img.jpg\)img/obalka-1.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages/img/obalka-1.html) [11. 4. 2012]
- [2] B. BITTOVÁ: *Nanotechnologie*, KFKL MFF UK, přednáška
- [3] A. MOEZZI, A. M. McDonagh, M. B. Cortie: *Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications*. Chemical Engineering Journal, 2012. 185-186, p. 1-22.
- [4] B. ZHAO, H. CHEN: *Synthetic novel multi-petals ZnO nano-structure by a cyclodextrin assisted solution route*. Materials Letters, 2007. 61, p. 4890-4893
- [5] CH. JAGADISH, S. J. PEARTON: *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures – Processing, Properties and Applications*. Elsevier, first edition 2006. p. 577. ISBN: 13: 978-0-08-044722-3
- [6] CH. L. KUO et al.: *Synthesis of zinc oxide nanocrystalline powders for cosmetic applications*. Ceramics International, 2010. 36, p. 693-698
- [7] M. A. MITCHNICK: *Microfine zinc oxide (Z-Cote) as a photostable UVA/UVB sunblock agent*. Journal of the American Academy of Dermatology, 1999. 40, p. 85-90
- [8] N. JONES, B. RAY, K.T. RANJIT, A.C. MANNA: *Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a board spektrum of microorganism*. FEMS Microbiol Lett, 2008. 279, p. 71-76
- [9] J. SAWAI: *Quantitative evaluation of antibacterial activities of metalloid oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay*. Journal of Microbiological Methods, 2003. 54, p. 177-182
- [10] O. YAMAMOTO: *Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide*. International Journal of Inorganic Materials, 2001. 3, p. 643-646
- [11] L. KVÍTEK, R. PRUCEK, A. PANÁČEK, J. SOUKUPOVÁ: *Nanočástice stříbra – příprava, vlastnosti a aplikace*. Nanocon 2009, s. 9
- [12] L. KVÍTEK: *Studium přípravy a aplikačních možností nanočástic stříbra*. Habilitační práce, Univerzita Palackého v Olomouci. Přírodovědecká fakulta, 2008. s. 79

- [13] C. KARUNAKARAN, V. RAJESWARI, P. GOMATHISANKAR: *Optical, electrical, photocatalytic, and antibactericidal properties of microwave synthesized nanocrystalline Ag-ZnO and ZnO*. Solid State Science, 2011. 13, p. 923-928
- [14] P. BAZANT, I. KURITKA, M. MACHOVSKY, T. SEDLACEK, M. PASTOREK: *Microwave Assisted Synthesis of Ag-ZnO Particles and Their Antibacterial Properties*. Mathematical Methods and Techniques in Engineering and Environmental Science, p. 341-346. ISBN: 978-1-61804-046-6
- [15] A. JAFARI et al.: *Synergistic antibacterial effects of nano zinc oxide combined with silver nanocrystales*. African Journal of Microbiology, 2011. 5, p. 5465 - 5473
- [16] J. VRBA: *Úvod do mikrovlnné techniky*. ČVUT, Praha 2000. Fakulta elektrotechnická, s. 236. ISBN 80-01-02112-2
- [17] I. BILECKA, M. NIEDERBERGER: *Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis*. Nanoscale, 2010. 2, p. 1358-1374
- [18] P. LIDSTRÖM, J. TIERNEY, B. WATHEY, J. WESTMAN: *Microwave assisted organic synthesis – a review*. Tetrahedron, 2001. 57, p. 9225-9283
- [19] LOUPY, A.: *Microwaves in organic synthesis*. Wiley-VCH: Weinheim, 2002. p. 487, ISBN 3-527-30514-9
- [20] M. HÁJEK: *Mikrovlny v akci*. Ústav chemických procesů AV ČR, Praha 6, s. 130-141
- [21] D. BOGDAL, A. PROCIAK: *Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology*. Blackwell Publishing Professional, 2007. p. 271, ISBN 978-0-8138-2537-3
- [22] C. O. KAPPE, D. DALLINGER, S. S. MURPHREE: *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists*. Wiley-VCH: Weinheim, 2009. p. 291, ISBN 978-3-527-32097-4
- [23] A. PHURUANGRAT, T. THONGTEM, S. THONGTEM: *Microwave-assisted synthesis of ZnO nanostructure flowers*. Materials Letters, 2009. 63, p. 1224-1226
- [24] M.G. MA et al.: *Microwave synthesis and characterization of ZnO with various morphologies*. Materials Letters, 2008. 62, p. 507-510
- [25] L. ZHANG, Y. J. ZHU: *ZnO micro- and nano-structures: microwave-assisted solvothermal synthesis, morphology control and photocatalytic properties*. Applied Physics A, 2009. 97, p. 847-852

- [26] N. TAKAHASHI: *Simple and rapid synthesis of ZnO nano-fiber by means of a domestic microwave oven*. Materials Letters, 2008. 62, p. 1652-1654
- [27] M. MACHOVSKY, I. KURITKA, P. SAHA: *Rapid Microwave-assisted Synthesis of Twinned Hexagonal ZnO Microparticles*. Mathematical Methods and Techniques in Engineering and Environmental Science, p. 415-419
- [28] S. CHO et al.: *Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures*. Journal of Physical Chemistry C, 2008. 112, p. 12769-12776
- [29] J. LIANG et al.: *Hydrothermal Growth and Optical Properties of Doughnut-Shaped ZnO Microparticles*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. 109, p. 9463-9467
- [30] CH. L. KUO, T. J. KUO, M. H. HUANG: *Hydrothermal Synthesis of ZnO Microspheres and Hexagonal Microrods with Sheetlike and Platelike Nanostructures*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. 109, p. 20115-20121
- [31] N. SHOJAEI, T. EBADZADEH, A. AGHAEI: *Effect of concentration and heating conditions on microwave-assisted hydrothermal synthesis of ZnO nanorods*. Materials Characterization, 2001. 61, p. 1418-1423
- [32] A. DEGEN, M. KOSEC: *Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. 20, p. 667-673
- [33] D. VERNARDOU et al.: *pH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth*. Thin Solid Films, 2007. 515, p. 8764-8767
- [34] W. GUO et al.: *HMT assisted hydrothermal synthesis of various ZnO nanostructures: Structure, growth and gas sensor properties*. Physica E, 2011. 44, p. 680-685
- [35] M. N. R. Ashfold et al.: *The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures*. Thin Solid Films, 2007. 515, p. 8679-8683
- [36] M. TSUJI et al.: *Microwave-Assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solution*. Chemistry a European Journal, 2005. 11, p. 440-452
- [37] A. PAL, S. SHAH, S. DEVI: *Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using ethanol as a reducing agent*. Materials Chemistry and Physics, 2009. 114, p. 530-532
- [38] R. HE, X. QIAN, J. YIN, Z. ZHU: *Formation of silver dendrites under microwave irradiation*. Chemical Physics Letters, 2003. 369, p. 454-458

- [39] Q. ZHANG et al.: *A Systematic Study of the Synthesis of Silver Nanoplates: Is Citrate a "Magic" Reagent?*. Journal of the American Chemical Society, 2011. 133, p. 18931-18939
- [40] M. HU et al.: *Rapid controllable high-concentration synthesis and mutual attachment of silver nanowires*. RSC Advances, 2012. 2, p. 2055-2060
- [41] X. C. JIANG et al.: *Role of Citric Acid in the Formation of Silver Nanoplates through a Synergistic Reduction Approach*. American Chemical Society, 2009. 26, p. 4400-4408
- [42] M. MACHOVSKÝ, P. BAŽANT, Z. KOŽÁKOVÁ, M. PASTOREK, P. ŽLEBEK, I. KUŘITKA: *Open vessel microwave-assisted synthesis of Ag/ZnO hybrid fillers with antibacterial activity*. Nanocon, 2011. p.
- [43] P. BAŽANT, Z. KOŽÁKOVÁ, O. HUDEČEK, M. MACHOVSKÝ, M. PASTOREK, I. KUŘITKA: *Composite material based on hybrid micro-size Ag-ZnO filler for antibacterial applications*. Nanocon, 2011. p. 6
- [44] P. KUCHARCZYK, V. SEDLAŘÍK, P. STLOUKAL, P. BAŽANT, M. KOUTNÝ, A. GREGOROVÁ, D. KREUH, I. KUŘITKA: *Poly (L-Lactid acid) coated microwave synthesized hybrid antibacterial particles*. Nanocon, 2011. p. 6
- [45] L. H. LI et al.: *Preparation, characterization and antimicrobial activities of chitosan/Ag/ZnO blend films*. Chemical Engineering Journal, 2010. 160, p. 378-382
- [46] P. BAŽANT, M. MACHOVSKÝ, I. KUŘITKA, P. KUCHARCZYK, A. GREGOROVÁ, V. SEDLAŘÍK: *Microwave-assisted synthesis of ZnO/Ag antimicrobial submikro-particles on bio-template*. ICAPT 201, p. 96-99. Conference Proceedings
- [47] D. SHAO et al.: *Structures and properties of the polyacrylonitrile fabric coated with ZnO-Ag composites*. Applied Surface Science, 2010. 257, p. 1306-1309
- [48] P. PONÍŽIL: *Přednášky z předmětu nanomateriály a nanotechnologie, UTB Zlín*
- [49] [ONLINE] http://www.vscht.cz/nmr/mol_model_bioinfo/lekce/mikroskopie.pdf (cit. 14. 4. 2012)
- [50] [ONLINE] <http://www.med.muni.cz/biofyz/doc/NMgr/mikroskopie.ppt> (cit. 14. 4. 2012)
- [51] M. SOSNOVÁ, A. KRÍŽ: *Hodnocení vrypové zkoušky světelnou a řádkovací elektronovou mikroskopií*. Metal 2006, s. 8

- [52] Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)
[ONLINE] <http://micron.ucr.edu/public/manuals/EDS-intro.pdf> (cit. 14. 4. 2012)
- [53] Úvod do mineralogie – Internetová učebnice
[ONLINE] <http://www.museum.mineral.cz/mineraly/ucebnice/index1.php> (cit. 14. 4. 2012)
- [54] [ONLINE] <http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-12.pdf> (cit. 14. 4. 2012)
- [55] [ONLINE] http://www.sci.muni.cz/~vavra/vyuka/min-krystal/prednaska4-rtg-difrakce_soubory/frame.htm (cit. 14. 4. 2012)
- [56] [ONLINE]
http://web.ft.utb.cz/cs/docs/FTIR_absorp_n_a_DRIFT_spektrometrie____pr____kov____anorganick____materi____ly_a_polymern____materi____ly.pdf (cit. 14. 4. 2012)
- [57] R. GEORGEKUTTY et al.: *A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. 112, p. 13563-13570
- [58] G. ZHOU, J. DENG: *Preparation and photocatalytic performance of Ag/ZnO nano-composites*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2007. 10, p. 90-96
- [59] A. A. IBRAHIM et al.: *Growth and properties of Ag-doped ZnO nanoflowers for highly sensitive fenyl hydrazine chemical sensor application*. Talanta, 2012. 93, p. 257-263
- [60] S. MAENSIRI, P. LAOKUL, V. PROMARAK: *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
- [61] S. SUWANBOON: *Structural and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO Powder from Sol-Gel Method*. Science Asia, 2008. 34, p. 031-034
- [62] Y. J. KWON et al.: *Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized komplex method via an organochemical route*. Journal of Ceramic Processing Research, 2002. 3, p. 146-149

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ZnO	Oxid zinečnatý
Ag	Stříbro
MW	Microwave (mikrovlnný/á/é)
PVP	Polyvinylpyrolidon
HMT	Hexametylentetraamin
KBr	Bromid draselný
LED	Light-Emitting-Diode (dioda emitující světlo)
TiO ₂	Oxid titaničitý
UVA	Ultrafialové záření (dlouhovlnné)
UVB	Ultrafialové záření (středněvlnné)
SiO ₂	Oxid křemičitý
PVC	Polyvinylchlorid
DMF	Dimetylformamid
PP	Polypropylen
ε'	Dielektrická konstanta
ε''	Dielektrické ztráty
δ	ztrátový faktor
Zn ²⁺	Zinečnatý kationt
Zn(OH) ₂	Hydroxid zinečnatý
NaBH ₄	Tetrahydridoboritan sodný
CTAB	Cetylmetylamoniumbromid
PVA	Polyvinylalkohol
PLA	Polylaktid
PAN	Polyakrylonitril

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 – a) Wurtzitova struktura [4], b) Zinblende struktura, c) Rock-salt struktura [5].....</i>	12
<i>Obr. 2 – Mechanismy MW ohřevu: a) dipólová polarizace, b) iontové vedení [17].....</i>	16
<i>Obr. 3 – a) Struktura ZnO získaná při 180 °C, b) Struktura ZnO získaná při 95 °C [29].....</i>	20
<i>Obr. 4 – Závislost tvorby krystalické fáze na době reakce [30].....</i>	21
<i>Obr. 5 – koncentrace Zn²⁺ a) 0,001 M; b) 0,01M; c) 0,1M [31].....</i>	21
<i>Obr. 6 – Vliv pH roztoku na formování Zn struktur[32, 33].....</i>	22
<i>Obr. 7 – a) ZnO nanočástice získané při různé koncentraci citranu a) 20 mM, b) 50 mM [29].....</i>	23
<i>Obr. 8 – SEM obrázky nanodrátkové struktury s rozdílnou koncentrací AgNO₃, která je: a) 0,1 M, b) 0,15 M c) 0,3 M [40].....</i>	24
<i>Obr. 9 – Schéma funkce skenovacího elektronového mikroskopu [50].....</i>	28
<i>Obr. 10 – Schéma rentgenové difraktometrie [55].....</i>	29
<i>Obr. 11 – Schéma MW aparatury s otevřeným systémem.....</i>	34
<i>Obr. 12 – Tlaková MW trouba.....</i>	35
<i>Obr. 13 – Vzorek 1A (vlevo); Vzorek 1B (vpravo) – zvětšení 5,00 kx.....</i>	42
<i>Obr. 14 – Vzorek 1C, zvětšení 5,00 kx.....</i>	42
<i>Obr. 15 – Vzorek 1D (vlevo); Vzorek 1E (vpravo) – zvětšení 10,00 kx.....</i>	43
<i>Obr. 16 – Vzorek 2A (vlevo); Vzorek 2B (vpravo) – zvětšení 10,00 kx.....</i>	44
<i>Obr. 17 – Vzorek 2C (vlevo); Vzorek 2D (vpravo) – zvětšení 5,00, resp. 10,00 kx.....</i>	44
<i>Obr. 18 – Vzorek 2E, zvětšení 15,00 kx.....</i>	45
<i>Obr. 19 – Vzorek 3A, zvětšení 10,00 kx.....</i>	45
<i>Obr. 20 – Vzorek 3B (vlevo); Vzorek 3C (vpravo) – zvětšení 10,00 kx.....</i>	46
<i>Obr. 21 – Vzorek 3D, zvětšení 10,00 kx.....</i>	46
<i>Obr. 22 – Vzorek 4A (vlevo); Vzorek 4B (vpravo) – zvětšení 5,00 kx.....</i>	47
<i>Obr. 23 – Vzorek 4C (vlevo); Vzorek 4D (vpravo) – zvětšení 5,00 kx.....</i>	47
<i>Obr. 24 – Vzorek 5A, zvětšení 2,50 kx.....</i>	48
<i>Obr. 25 – Vzorek 5B (vlevo); Vzorek 5C (vpravo) – zvětšení 2,50 resp. 1,00 kx.....</i>	48
<i>Obr. 26 – Vzorek 5D, zvětšení 2,50 kx.....</i>	49
<i>Obr. 27 – Vzorek 5E (vlevo); Vzorek 5F (vpravo) – zvětšení 5,00 resp. 2,50 kx.....</i>	49
<i>Obr. 28 – Vzorek 5G, zvětšení 2,50 kx.....</i>	50

<i>Obr. 29 – Vzorek 5H, zvětšení 5,00 kx</i>	50
<i>Obr. 30 – EDS spektrum vzorku 1A</i>	51
<i>Obr. 31 – EDS spektrum vzorku 1B</i>	52
<i>Obr. 32 – EDS spektrum vzorku 1C</i>	52
<i>Obr. 33 – EDS spektrum vzorku 1D</i>	52
<i>Obr. 34 – EDS spektrum vzorku 1E</i>	53
<i>Obr. 35 – EDS spektrum vzorku 2A</i>	53
<i>Obr. 36 – EDS spektrum vzorku 2B</i>	54
<i>Obr. 37 – EDS spektrum vzorku 2C</i>	54
<i>Obr. 38 – EDS spektrum vzorku 2D</i>	54
<i>Obr. 39 – EDS spektrum vzorku 2E</i>	55
<i>Obr. 40 – EDS spektrum vzorku 3A</i>	55
<i>Obr. 41 – EDS spektrum vzorku 3B</i>	56
<i>Obr. 42 – EDS spektrum vzorku 3C</i>	56
<i>Obr. 43 – EDS spektrum vzorku 3D</i>	56
<i>Obr. 44 – EDS spektrum vzorku 4A</i>	57
<i>Obr. 45 – EDS spektrum vzorku 4B</i>	57
<i>Obr. 46 – EDS spektrum vzorku 4C</i>	58
<i>Obr. 47 – EDS spektrum vzorku 4D</i>	58
<i>Obr. 48 – EDS spektrum vzorku 5A</i>	59
<i>Obr. 49 – EDS spektrum vzorku 5B</i>	59
<i>Obr. 50 – EDS spektrum vzorku 5C</i>	60
<i>Obr. 51 – EDS spektrum vzorku 5D</i>	60
<i>Obr. 52 – EDS spektrum vzorku 5E</i>	60
<i>Obr. 53 – EDS spektrum vzorku 5F</i>	61
<i>Obr. 54 – EDS spektrum syntézy 5G</i>	61
<i>Obr. 55 – EDS spektrum vzorku 5H</i>	62
<i>Obr. 56 – XRD spektrum syntézy 1A, 1B, 1C</i>	63
<i>Obr. 57 – XRD spektrum syntézy 1D, 1E</i>	64
<i>Obr. 58 - XRD spektra vzorků 2A,2B, 2C, 2D, 2E</i>	65
<i>Obr. 59 XRD spektra vzorků 3A, 3B, 3C, 3D</i>	66
<i>Obr. 60 – XRD spektrum vzorku 4A</i>	67
<i>Obr. 61 – XRD spektra vzorků 5A, 5B, 5C, 5D, 5E, 5F, 5G, 5H</i>	68

<i>Obr. 62 – FT-IR spektra vzorků 1C, 2C, 2D.....</i>	<i>69</i>
<i>Obr. 63 – FT-IR spektra vzorků 3A, 3B, 3C</i>	<i>70</i>
<i>Obr. 64 – FT-IR spektra vzorků 4C, 4D</i>	<i>71</i>
<i>Obr. 65 FT-IR spektra vzorků 5A, 5B, 5G</i>	<i>72</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 – Příprava bi-pyramid</i>	<i>36</i>
<i>Tab. 2 – Příprava bi-pyramidické struktury bez stříbra</i>	<i>37</i>
<i>Tab. 3 – Příprava hierarchické struktury</i>	<i>37</i>
<i>Tab. 4 – Příprava ZnO mikronosiče ve formě mikrohvězdic</i>	<i>38</i>
<i>Tab. 5 – Příprava Ag-ZnO hvězdic s rozdílnou koncentrací srážecího činidla.....</i>	<i>39</i>
<i>Tab. 6 – Příprava ZnO hvězdic s následnou modifikací stříbrem</i>	<i>39</i>
<i>Tab. 7 – Příprava ZnO „doughnut“ struktur s rozdílnou dobou nukleace</i>	<i>40</i>
<i>Tab. 8 – Příprava ZnO mikrostruktur ve tvaru "doughnut" s nanočásticemi stříbra.....</i>	<i>40</i>
<i>Tab. 9 – Příprava modifikovaných struktur pomocí MW syntéz.....</i>	<i>41</i>

