

Syntéza částic oxidu zinečnatého s novou morfologií a studium jejich vlastností

Martin Holek

Bakalářská práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin Holek**
Osobní číslo: **T12319**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Syntéza částic oxidu zinečnatého s novou morfologií
a studium jejich vlastností**

Zásady pro vypracování:

Rešeršní část:

1. Oxid zinečnatý obecně a jeho vlastnosti jako objemového materiálu
2. Metody přípravy se zvláštním zaměřením na syntézy ve vodném prostředí
3. Strukturní zvláštnosti, vlastnosti a případné aplikace práškových ZnO materiálů a nanočástic ve vztahu k možným produktům metod popsaných v bodě 2.
4. Přehled analytických metod, zejména s ohledem na instrumenty dostupné na UTB
5. Na základě teoretické části a řešitelnosti problému na pracovišti školitele konkretizovat cíle práce

Praktická část:

1. Volba experimentálního systému - materiál, rozpouštědla, metody atd... Plán experimentu.
2. Syntézy a izolace produktu
3. Strukturní charakterizace
4. Charakterizace fyzikálních a eventuálně i chemických (např. fotokatalýza) nebo biologických (např. antibakteriální aktivita) vlastností připravených materiálů
5. Souhrn výsledků a jejich diskuse
6. Formulace závěrů.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

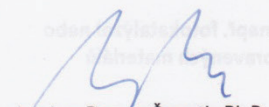
1. MORKOC, Hadis a Ümit ÖZGÜR. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. Weinheim: Wiley-VCH, 2009, xi, 477 s. ISBN 978-3-527-40813-9.
2. JAGADISH, C a Stephen PEARTON. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, c2006, ix, 589 s. ISBN 0-08-044722-8.

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

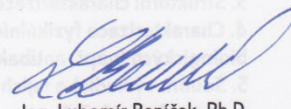
Datum zadání bakalářské práce: **16. ledna 2015**

Termín odevzdání bakalářské práce: **25. května 2015**

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: HOLEK MARTIN.....

Obor: PMT.....

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 15.5.2015.....

HR
.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Cílem této práce bylo připravit oxid zinečnatý s morfologií odlišnou od výchozí formy ZnO, která se standardně využívá v gumárenství jako aktivátor vulkanizace. Je hledána relativně jednoduchá syntézní metoda, která bude pokud možno nenáročná na energii a bude používat chemikálie co nejvíce šetrné k životnímu prostředí. Na základě literární rešerše byla zvolena syntéza oxidu zinečnatého s roztokem amonné soli, jako uhličitan amonný, karbamát amonný, octan amonný a hydrogenuhličitan amonný. Po reakci byla získávána bílá krystalická látka. Takto byly provedeny série syntéz, kde bylo pokaždé použito jiné množství výchozích látek, jiné podmínky syntéz nebo rozdílné získávání krystalické fáze. Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu byly zjišťovány vlivy těchto parametrů na morfologii produktu a fázovou strukturu. Vzorky s žádoucí morfologií byly následně analyzovány pomocí rentgenové difrakce a podle databáze určováno chemické složení materiálu. Nejlépe připravené materiály byly podrobeny zkoušce na termogravimetrické analýze pro zjištění průběhu žíhání – teplot rozkladu a úbytku hmotnosti od výchozí látky. Po vyžhání byly tyto materiály opět zanalyzovány rentgenovou difrakcí, pomocí které bylo potvrzeno, že po vyžhání dostaneme nanočástice čistého oxidu zinečnatého. Výsledný oxid zinečnatý byl nakonec analyzován na sorpčním analyzátoru, pomocí kterého byl zjišťován specifický povrch daného materiálu.

Klíčová slova: Uhličitan amonný, karbamát amonný, octan amonný, hydrogenuhličitan amonný, oxid zinečnatý, syntéza, nanočástice

ABSTRACT

The aim of this project was to prepare zinc oxide with different morphology than that of the original form of ZnO, which is standardly used in the rubber industry as activator of vulcanization. We have been looking for relatively simple synthesis that is low-energy demanding and uses environmentally friendly chemicals. On the base of literature search, a method using recrystallization of zinc oxide with the help of aqueous solution of ammonium carbonate, ammonium carbamate, ammonium acetate and ammonium hydrogen carbonate was selected. After the reaction was completed a white crystalline powder was obtained. A number of synthesis series which differed in the amount of reactants or conditions applied. The influence of these parameters on the morphology of the product was observed by scanning electron microscopy. The samples with appropriate morphology were analyzed by X-ray diffraction and phase composition was identified with the help of the database. The process of calcination of the best products was studied with the help of thermo-gravimetric analysis for decomposition temperature identification and weight loss detection. Calcined materials were analyzed by X-ray diffraction and pure zinc oxide wurtzite phase without other impurities was always confirmed. These materials were analyzed by Surface area analyzer and specific surface area of obtained zinc oxide was estimated.

Keywords: Ammonium carbonate, ammonium carbamate, ammonium acetate, ammonium hydrogen carbonate, zinc oxide, synthesis, nanoparticles

Tímto bych chtěl poděkovat doc. Ing. et Ing. Ivu Kuřítkovi, Ph.D. et Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a vstřícnost při konzultacích a vypracování této bakalářské práce. Mé poděkování patří též Ing. Pavlu Bažantovi, Ph.D. za pomoc při snímkování na SEM, Ing. Pavlu Šulymu za pomoc s TGA a BET analýzou, Ing. Miroslavu Pastorkovi, Ph.D. za měření XRD analýz. Poděkování také patří mé rodině a blízkým za podporu při studiu a tvorbě této práce.

„If you are going through hell, keep going.“

Winston Churchill

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 CHARAKTERIZACE LÁTEK	12
1.1 ZINEK.....	12
1.2 OXID ZINEČNATÝ	13
1.2.1 Struktura a vlastnosti.....	13
1.2.2 Výroba.....	14
1.2.3 Použití	16
1.3 NANOČÁSTICE	17
1.3.1 Nanočástice ZnO	18
1.3.1.1 Vlastnosti a aplikace.....	18
1.3.1.2 Nanostruktury ZnO	19
1.4 HYDROZINCIT.....	22
1.5 UHLIČITAN AMIN ZINEČNATÝ	24
2 CÍLE PRÁCE	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	26
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3.1 POUŽITÉ LABORATORNÍ POMŮCKY	27
3.2 POUŽITÉ LABORATORNÍ ZAŘÍZENÍ	27
3.3 PŘÍSTROJOVÁ CHARAKTERIZACE	27
3.3.1 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM).....	27
3.3.2 Rentgenová difrakce (XRD)	27
3.3.3 Termo-gravimetrická analýza (TGA)	27
3.3.4 Žíhací pec	28
3.3.5 Stanovení specifického povrchu (BET)	28
3.4 CHEMIKÁLIE.....	28
3.5 POPIS TYPICKÉHO EXPERIMENTU	29
4 VÝSLEDKY A DISKUSE	30
4.1 SYNTÉZY S OCTANEM AMONNÝM	30
4.2 SYNTÉZY S HYDROGENUHLIČITANEM AMONNÝM A SMĚSÍ HYDROGENUHLIČITAN AMONNÝ + UHLIČITAN AMONNÝ	32
4.3 SYNTÉZY S UHLIČITANEM AMONNÝM.....	35
4.4 SYNTÉZY S KARBAMÁTEM AMONNÝM.....	44
4.5 STANOVENÍ SPECIFICKÉHO POVRCHU	51
ZÁVĚR	52
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	53
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	60
SEZNAM OBRÁZKŮ	61
SEZNAM TABULEK	63

ÚVOD

V gumárenském a plastikářském průmyslu se využívá velké množství materiálů. Hlavní typy polymerů jako základních materiálů již byly podrobně prozkoumány a počty ročně novoohlášených polymerů pro masové aplikace postupně klesají. O to větší prostor dostávají modifikace základních materiálů. Proto se v posledních desetiletích také zaměřuje čím dál větší pozornost na přídavné látky, které by zlepšily vlastnosti výsledného výrobku z polymerní směsi. Díky technologickému vývoji se často zaměřují nynější studie na nanočástice. Zvláště oxid zinečnatý (ZnO) je velmi perspektivní a slibný nanomateriál. ZnO má mnoho specifických vlastností, které nalézají použití v celém spektru průmyslových oborů. Funkční vlastnosti jeho nano-forem souvisí s morfologií a s měrným povrchem těchto práškových materiálů. Tato práce se zabývá právě přípravou ZnO materiálů s novou morfologií a větším měrným povrchem, a to při použití co nejjednodušších metod, chemikálií a úsporných procesů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHARAKTERIZACE LÁTEK

1.1 Zinek

Zinek se nachází v periodické soustavě prvků v bloku d. Tyto prvky jsou také označovány jako přechodové. Avšak někdy se vynechávají prvky ve 12. skupině [3]. V této skupině leží právě zinek, konkrétně ve 4. periodě. Elektronová konfigurace je $[\text{Ar}]4s^23d^{10}$.

Zn má dva oxidační stavy, zatímco nejstabilnější Zn^{II} se vyskytuje téměř ve všech známých sloučeninách, stav Zn^{I} je vzácný a byly připraveny zatím pouze 2 sloučeniny obsahující vazbu Zn-Zn [1].

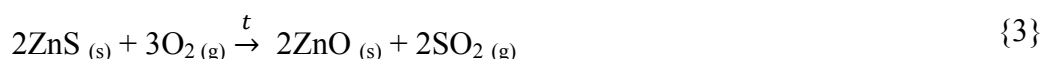
V zemské kůře se nachází ve formě rud. Základními rudami zinku jsou smithsonit (ZnCO_3), kalamín ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a sfalerit (ZnS). Právě sfalerit je využíván k získávání oxidu zinečnatého pražením na vzduchu (rovnice 3) nebo i samotného Zn následnou redukcí uhlíkem (rovnice 1, 2). Jako palivo se používá koks a teplota dosahuje až 1300°C . Při spalování koksu vzniká také oxid uhelnatý, potřebný pro redukcí ZnO na plynný zinek [1, 11].



Nebo samostatně s oxidem zinečnatým:



Také se může získat elektrolytickou redukcí síranu zinečnatého:



Zinek se používá na galvanizaci ocelí pro zvýšení odolnosti vůči korozi. Když je totiž ocel potažena vrstvou Zn, tak přednostně oxiduje před ocelí, protože je elektropozitivnější [2]. Této výhody se často využívá nejen na suchu pro nejrůznější průmyslové využití, ale i v mořské vodě, v podobě „obětovaných“ anod z hliníku s malou příměsí Zn s In, Mg nebo Sn. Zde ale vyvstává riziko kontaminace vody. [1, 2].

Dále se zinek používá pro slitiny kovů, jako jsou mosaz (Cu/Zn), alpaka (Cu/Zn/Ni), aj. Své uplatnění nachází i v zemědělství, v suchých článcích (bateriích) nebo v chemickém průmyslu [1].

Zinek je i biogenní prvek. V lidském těle je obsažen jen ve stopovém množství, ale je velmi důležitou látkou např. pro syntézu DNA, rozmnožování, tvorbu a růst kostí, hojení ran atd. Dále se vyskytuje ve větším množství v mase, mořských plodech, luštěninách, ořeších, celozrnných obilovinách, mléce, atd. [12].

Pro lidské tělo může být zinek i nebezpečný. Jeho sloučeniny sice nejsou potvrzené karcinogeny, ale otravu může způsobit např. síran zinečnatý nebo chlorid zinečnatý. Na druhou stranu může nedostatek zinku způsobit chudokrevnost nebo retardaci růstu [12, 13].

1.2 Oxid zinečnatý

1.2.1 Struktura a vlastnosti

Tento neobyčejný oxid se rozšířil téměř do všech oborů po celém světě díky svým charakteristickým chemickým, elektrickým, optickým, či tepelným vlastnostem.

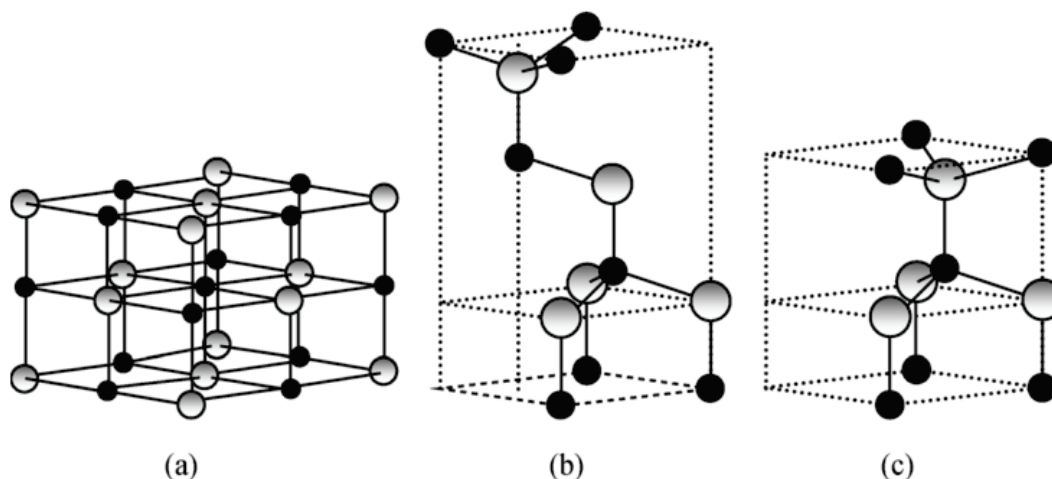
Oxid zinečnatý je bílá krystalická látka v přírodě se vyskytující jako nerost zinkit. Teplota tání a zároveň i teplota varu je 1975 °C. Při této teplotě se struktura rozpadá na plynný zinek a kyslík. Specifická tepelná kapacita je při konstantním tlaku 40,3 J mol⁻¹ K⁻¹ [27, 30, 31].

Elektrické vlastnosti tohoto polovodiče jsou těžko kvantifikovatelné, kvůli velikému rozpětí kvality materiálů. Při pokojové teplotě má pás zakázaných energií šířku 3,4 eV (wurtzit) a excitační vazebná energie je přibližně 60 meV. Díky těmto vlastnostem je možnost použití i v optoelektrických zařízeních. Krystal ZnO nemá střed symetrie, vyskytuje se u něj tedy piezoelektrický jev, využívaný v elektrotechnice [27].

Oxid zinečnatý má i docela vysoký index lomu (2,008-2,029) a disperzi světla. Taktéž dobře pohlcuje UV záření [31].

Částice oxidu zinečnatého vykazují i antibakteriální aktivitu např. proti *E. coli* a *Staphylococcus aureus*. Taktéž vykazuje slibné biokompatibilní vlastnosti [46].

Existují tři krystalické struktury ZnO. Nejčastější a také termodynamicky stabilní je struktura wurtzitu (Obr. 1 c). Druhá zinec blende může být stabilizována pouze růstem na kubickém podkladu (Obr. 1 b). Třetí krystalickou strukturou je rocksalt, která je stabilní pouze za vysokého tlaku (Obr. 1 a) [8].



Obr. 1 Krystalické struktury oxidu zinečnatého, a) rocksalt, b) zinecblende, c) wurtzit [8]

Při zahřívání žlutne, částečně se ztrácí kyslík a vznikají intersticiální atomy Zn, tímto procesem získává polovodivé vlastnosti.

ZnO je také amfoterní. Při styku s kyselinou se rozpouští za vzniku kationtů $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ nebo jeho derivátů s koordinovanými anionty. Se zásadami reaguje za vzniku zinečnanů, např. $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ [1].

1.2.2 Výroba

Průmyslově se ZnO vyrábí převážně třemi způsoby [11, 28]:

1. Nepřímý způsob (Francouzský)

V tomto způsobu přípravy ZnO se nejprve kovový zinek taví při teplotě okolo 1000 °C. Plynný zinek reaguje se vzdušným kyslíkem za vzniku oxidu zinečnatého. Vzniklé částice jsou chlazeny a transportovány do úložišť. Vzniklý produkt se skládá z aglomerovaných částic oxidu zinečnatého o velikosti 0,1 – 10 μm.

Tímto procesem je vyrobeno nejvíce hmotnostních procent celosvětové produkce.



2. Přímý způsob (Americký)

Zde se ze zinkových rud, nebo vedlejších produktů z hatí, získává karbotermální redukcí plynný zinek, který je jako při nepřímém způsobu oxidován vzdušným kyslíkem za vzniku oxidu zinečnatého (rovnice 3).

Vzhledem k nízké čistotě vstupního materiálu je i produkt méně čistý, než je tomu u nepřímého způsobu.

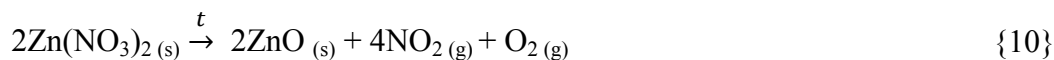
3. Mokrý způsob

V mnohem menší míře je využíván mokrý způsob přípravy ZnO.

Z vodných roztoků purifikovaných solí zinku je vysrážen hydroxid nebo uhličitán zinečnatý. Sraženina je odfiltrována, vysušena a následně kalcinována na oxid zinečnatý (rovnice 9).



Pevný oxid zinečnatý se dá získat i termickým rozkladem jakékoli látky s teplotou rozkladu nižší než má samostatný ZnO. Např. rozklad dusičnanu zinečnatého, uhličitánu zinečnatého, aj. (rovnice 10, 11).



1.2.3 Použití

Využití zinku zahrnují odvětví jako farmacie, gumárenský průmysl, potravinářský průmysl, sklářský či keramický průmysl. Vyskytuje se také ve fotopapíru, v zápalkách, mýdlech, v elektrických zařízeních, v lepidlech, tmelech, cementech nebo působí jako zpomalovač hoření či fungicid [12,27].

ZnO jako pigment:

Za účelem pigmentu je průmyslově vyráběn od roku 1834 pod názvem zinková, nebo také čínská, sněhová nebo pěnová, běloba. Využívá se nejčastěji ve velmi korozivních prostředích, za účelem zvýšení antikorozních vlastností nátěru. Často však bývá výhodnější použít TiO_2 který má vyšší index lomu (až 2,70) a dokáže velmi silně rozptylovat dopadající světlo [17].

Léčiva a kosmetika:

Jeho veliké využití se nachází také v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu. Je součástí kožních mastí, krémů a pleťových vod. Zde působí protizánětlivě a léčí kožní defekty. Dále se nachází v zásypech, kde má za úkol vysušovat a odvádět vlhkost. Nemalé zastoupení má i v kosmetických přípravcích pro korekci pleti [47].

Sklo a keramika:

ZnO najdeme i ve skle, konkrétně v křišťálovém olovnatém skle, někdy také nazýván jako anglický křišťál. Vyrábí se přidávkem Na_2O a ZnO do soustavy $\text{SiO}_2 - \text{PbO} - \text{K}_2\text{O}$. Tyto skla vykazují vysoký index lomu a disperzi světla. Tyto skla se také používají v chemickém průmyslu, proto musí vykazovat i dobrou chemickou odolnost. Najdeme jen také ve skle teploměrů ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO}$) nebo v optických bezolovnatých sklech ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{ZnO}$) [29].

Vyskytuje se i ve sklokeramickém systému $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$. Tento materiál má veliké rozpětí koeficientu teplotní roztažnosti, vysoký elektrický odpor a dobrou chemickou odolnost [29].

Gumárenský a plastikářský průmysl:

V plastikářském a gumárenském průmyslu je jeho velká úloha při síťování. Síťování polymerů je zejména charakteristické pro kaučuky a reaktoplasty, v posledních desetiletích se však využívá pro zlepšení specifických vlastností i u termoplastů (některé polyolefiny). Vulkanizační činidla jsou pro síťování velmi důležitá, kdy urychlují celý pro-

ces vulkanizace. Bez tohoto činidla je síťování velmi pomalé, nebo k němu nedochází vůbec. ZnO se také síťovacích reakcí může účastnit (síťování pomocí reaktivních substituentů). Nejčastěji se takového postupu používá, pokud je substituentem halogen (polychloropren, chlorsulfonovaný kaučuk, chlorsulfonovaný polyetylen) [18,19].

Neméně důležitá úloha ZnO je aktivovat vulkanizaci. Pro tuto úlohu je třeba dodávat i mastné kyseliny, které zajišťují rozpustnost oxidu v kaučuku. Nejčastěji se využívá při síťování přírodního a izoprenového kaučuku [18].

Často se také používá na povrchové úpravy. Vrstvou ZnO může být materiál chráněn před slunečním zářením, zpomalí rychlost oxidace a žloutnutí materiálu. Povlak ZnO také snižuje difuzi kyslíku do materiálu [20, 21].

Díky svým antibakteriálním účinkům a ochraně před UV zářením se oxidu zinečnatého využívá při impregnaci polymerních materiálů, nebo se přidává přímo do polymerní matrice. I v tomto případě nalézá široké uplatnění. Jde především o obalové materiály pro potraviny, textilní průmysl nebo dentální a lékařské materiály a pomůcky [22, 25, 26].

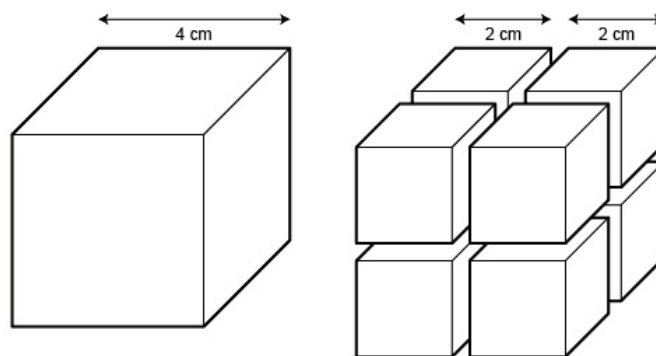
1.3 Nanočástice

Historie nanomateriálů sahá až do časů alchymie. Jako věda začala díky Richardu Feynmanovi v roce 1959. Své jméno dostala až v roce 1974, kdy japonský vědec Norio Taniguchi použil termín „nanotechnologie“ [6].

V přítomnosti je oblast nanomateriálů jedna z nejatraktivnějších oblastí ve světě vědy, díky svým odlišným vlastnostem oproti svým větším příbuzným.

Samotná předpona nano- (10^{-9} m) znamená, že má materiál alespoň jeden rozměr do 100nm [7]. Tyto částice se svými vlastnostmi mnohdy velmi liší od strukturně stejných, avšak řádově větších částic.

Nanomateriály jsou velmi často využívány hlavně pro svůj specifický povrch. Látky totiž na jednotku hmotnosti získávají se snižováním částic na velikosti povrchu.



Obr. 2 Zvětšování povrchu těles

Zatímco velikost povrchu levého kvádrů je dle výpočtu (1) 96cm^2 , součtem objemově stejné kvádrů vpravo mají povrch 192cm^2 .

$$S = a^2 \cdot 6 \cdot n \quad (1)$$

Kde: a – délka strany n – počet těles

To je však pouze z pohledu vnějšího povrchu. Celkový povrch může zvětšovat i povrch vnitřní neboli póry. Objem pórů může zaujímat i více než 50 % zdánlivého objemu látky. Tyto procenta jsou ovšem ovlivňovány strukturou, velikostí a rozměry pórů materiálu [9].

1.3.1 Nanočástice ZnO

Oxid zinečnatý má v nano-měřítku velmi rozmanité schopnosti růstu různých struktur.

1.3.1.1 Vlastnosti a aplikace

Nanočástice ZnO se přidávají do opalovacích krémů, kde působí jako složka zamezující (do jisté míry) průchod UVA i UVB záření [1, 47]. Nanočásticemi plněné materiály nalézají největší využití v lékařském a dentálním průmyslu. Jde například o ortopedické nebo dentální implantáty, kompozity, tmely či lepidla [23, 24]. Z nanočástic ZnO se vytváří i nanovrstvy sloužící pro povrchové úpravy materiálů (nejčastěji polymerních) s biokompatibilními a antibakteriálními vlastnostmi. [32].

ZnO vykazuje také vysokou fotoaktivitu. Takže jde o perspektivní materiál pro výrobu levných solárních článků [32]. Polovodivá vrstva ZnO může sloužit i jako senzor koncentrace různých plynů, které mění elektrickou vodivost této vrstvy. [32].

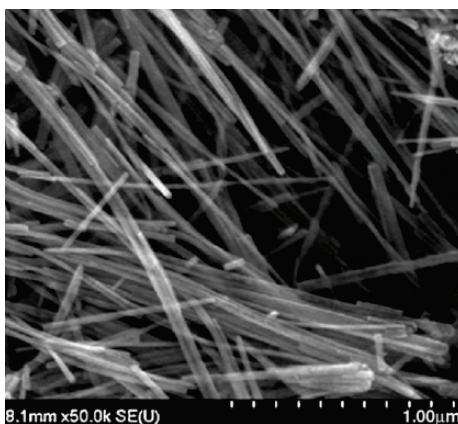
1.3.1.2 Nanostruktury ZnO

Metody pro tvorbu nanostrukturovaných ZnO částic se neustále vyvíjejí a jejich počet rok od roku roste. Mezi nejčastější metody patří:

- Roztoková (mokrý) chemická syntéza [4, 5, 41]
- Chemická depozice z plynné fáze (CVD) [44]
- Organokovová CVD [40]
- Metoda tepelného odpařování [34, 36]
- Elektrochemická depozice [45]
- Elektrická depozice [35]
- Hydrotermální metoda [42]
- Metoda Sol-gel [39]
- Tepelný rozklad [33]
- Laserové odjímání [43]

Nanodrátky/nanotyčinky:

Přímé plné protáhlé nanočástice se dvěma souřadnicemi v nanoměřítku a třetím v poměru větším než 3:1.

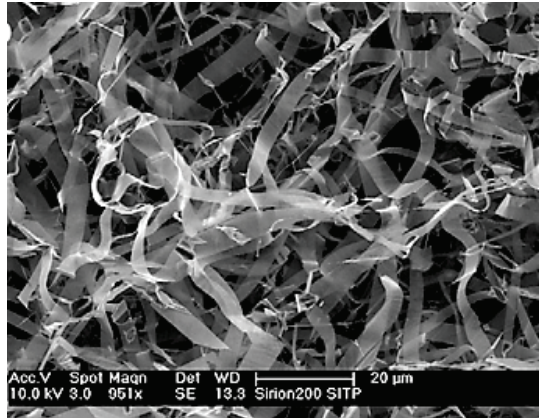


Obr. 3 Vysoce čisté nanodrátky syntetizovány metodou tepelného rozkladu bez katalyzátoru

[33]

Nanopásky:

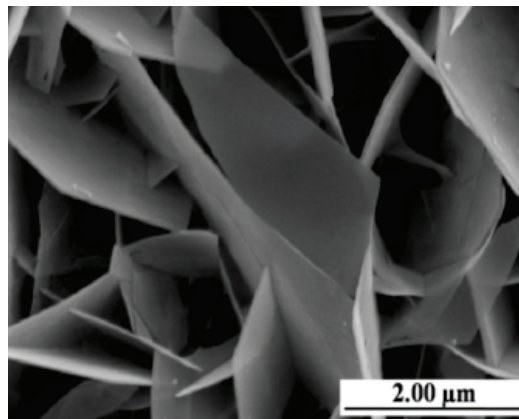
Nanopásky jsou nanodrátky, které mají přesně definovaný geometrický tvar a boční povrch. Poměr rozměrů průřezu je větší než 2:1.



Obr. 4 Nanopásky vytvořené metodou tepelného odpařování při atmosferickém tlaku [34]

Nanolístky:

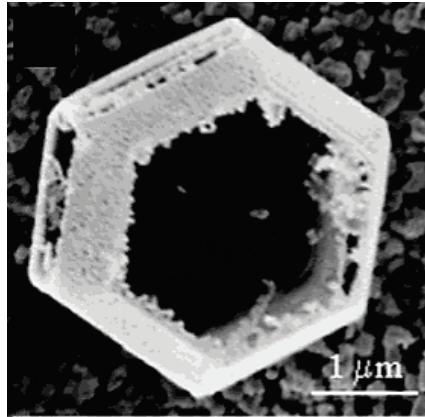
Mají pouze 1 souřadnici v nanoměřítku.



Obr. 5 Šestihranné lístky ZnO vytvořené metodou elektrického vylučování [35]

Nanoklece:

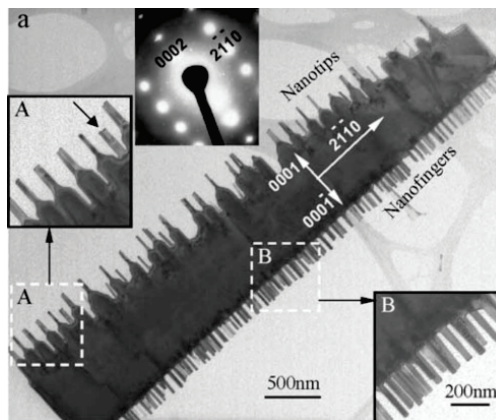
Skořápková struktura s volným prostorem uvnitř útvaru.



Obr. 6 Nanoklece vytvořené metodou tepelného odpařování při tlaku jemného vakua [36]

Nanohřebeny:

Nanopásky s podélnou hřebenovou strukturou.



Obr. 7 Nanohřebeny vytvořené metodou tepelného odpařování při tlaku 300 Torr [37]

Nanospirály/nanokruhy:

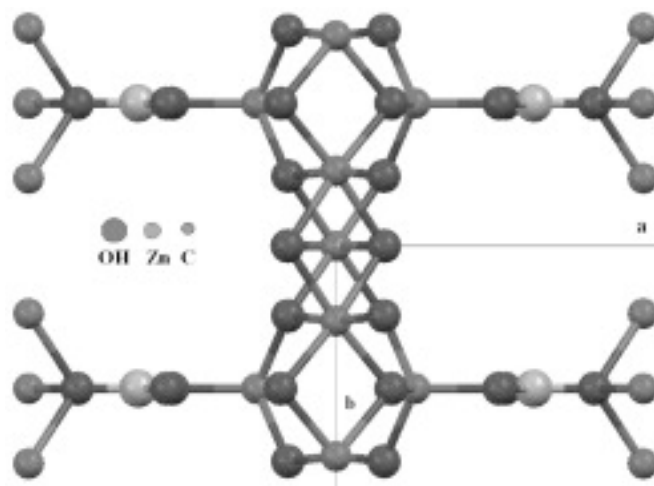
Dopované ZnO nanopásky s polárním povrchem. Na jedné straně záporným nábojem, na druhé kladným. Díky přitažlivým silám (většinou Van der Waalsovy síly) má nanopásek tendenci se kroutit a vznikají kruhové útvary.



Obr. 8 Nanospirály vytvořené metodou tepelného odpařování. Při tlaku nízkého vakua a teplotě 1400 °C se ZnO rozkládá na Zn^{2+} a O^{2-} , což vede k vytvoření polárních nanopásků [38]

1.4 Hydrozincit

Uhličitan hexahydroxid pentazinečnatý $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ neboli hydrozincit, známý také jako zinkový květ. V přírodě se tento minerál tvoří v oxidovaných částech usazenin zinku [14]. Jako oxid zinečnatý je zbarven bíle. Je však těžko rozpoznatelný a bývá často zaměňován s jinými minerály jako např. kalcit. V horninách bývá také často spojen s různými minerály jako je kalcit ($CaCO_3$), smithsonit ($ZnCO_3$) nebo hemimorfít ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$) [15].

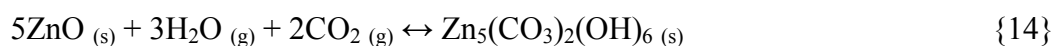
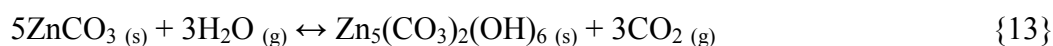
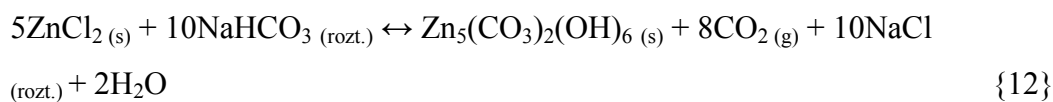


Obr. 9 Strukturální osově zobrazení hydrozincitu [14]

Tab. 1 Chemické složení hydrozincitu [15]

složka	%
CO ₂	16,03
ZnO	74,12
H ₂ O	9,85
Celkově	100

V laboratorních podmínkách byl již připraven např. z chloridu zinečnatého, uhličitanu zinečnatého nebo oxidu zinečnatého [14, 28]:



Vznik minerálu z oxidu zinečnatého je omezený a je závislý na parciálním tlaku CO₂. Je-li tento tlak nad 10^{-5,16}, utváří se hydrozincit. Pokud je parciální tlak nad 10^{-1,41}, upřednostňuje se tvorba smithsonitu dle rovnice 13 [14, 16]. Tento materiál byl také připraven membránovou disperzí jako meziprodukt při výrobě nanočástic ZnO. Tato tvorba však závisí na pH vodného roztoku při syntéze [48].

1.5 Uhličitan amin zinečnatý

NH_3ZnCO_3 , uhličitan amin zinečnatý nebo také nazývaný amoniakální uhličitan zinečnatý. Pomocí termolýzy vzniká ne-stechiometrický růžový oxid zinečnatý a je prokázáno, že se nejedná o amonnou sůl, ale o amonný komplex. Amoniak je přímo vázán na atom zinku a ne pouze vodíkovým můstkem na uhličitanový anion. Krystalizuje v ortorombické soustavě. Tato sloučenina poskytuje poměrně silný nelineární optický efekt ve viditelném spektru [10]. Tento materiál byl např. získán jako meziprodukt při výrobě nanočástic ZnO membránovou disperzí v závislosti na pH [48].

2 CÍLE PRÁCE

Na základě zadání bakalářské práce a provedené literární rešerše byly stanoveny následující cíle:

1. Najít schůdnou metodu, jak modifikovat morfologii práškového ZnO tak, aby se maximálně zvětšil jeho měrný povrch. Uvedená schůdnost metody bude spočívat v tom, že jako výchozí látka se použije ZnO, jednoduché chemikálie, a proces bude veden ve vodném roztoku/disperzi bez použití ohřevu, nebo energeticky tak nenáročně, nakolik to bude možné.
2. Použít sloučeniny amoniaku a kyseliny uhličitě, popřípadě octové, jako velmi jednoduchých chemikálií, které s ZnO ve vodě nereagují nijak bouřlivě. Experiment provést s uhličitanem amonným, hydrogen uhličitanem amonným, karbamátem amonným a octanem amonným. Zorientovat se alespoň základně v možných reakčních cestách a meziproduktech. Vzniklé zinečnaté meziprodukty převést na ZnO žiháním na vzduchu.
3. Vytipovat nejlepší produkty a cesty k nim vedoucí, současně zaznamenat pozorování, jaké vznikají i další zajímavé morfologie, byť nevedoucí k maximalizaci měrného povrchu.
4. Produkty charakterizovat morfologicky (SEM) a strukturně (XRD), měrný povrch stanovený s pomocí BET analyzátoru necht' je pak hlavní sledovaná fyzikální vlastnost související a pozitivně korelující s funkcí materiálu ve většině aplikací.

PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité laboratorní pomůcky

Kádinky 400 ml, míchadlo, odměrný válec 500 ml, tyčinky, Petriho misky, teploměr, lžička

3.2 Použité laboratorní zařízení

Filtrační systém Sartorius, filtrační papír Pragopor (vel. pórů 0,23 μm , materiál nitrocelulóza), sušárny Memmert, analytická váha, pH metr Lab 870, magnetická míchačka Hei standard

3.3 Přístrojová charakterizace

3.3.1 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)

Pro pokovování vzorků před snímkováním byla použita naprašovačka SC 7640 (Quorum Technologies Ltd, UK).

Ke snímkování vzorků byly použity dva různé rastrovací elektronové mikroskopy. První je Vega II LMU (Tescan, Česká Republika) s SE a BSE detektorem a druhý Phenom Pro X se sektorovým detektorem BSE.

3.3.2 Rentgenová difrakce (XRD)

Dále byly získané produkty analyzovány pomocí rentgenového multifunkčního difraktometru PANalytical X'Pert PRO MPD (Nizozemsko) s Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) v rozsahu úhlů $2\theta^\circ$ 5 – 90. Pro vyhodnocování výsledků byl použit software PANalytical X'Pert HighScore.

3.3.3 Termo-gravimetrická analýza (TGA)

Tato metoda slouží ke zjišťování úbytku hmotnosti materiálu v závislosti na zvyšující se teplotě.

Pro termo-gravimetrickou analýzu byl použit přístroj TGA Q50 V20.13 Build 39 od firmy TA INSTRUMENTS. Do keramických kelímků byly odměřeny vzorky o hmotnosti 10 – 20 mg, rychlost ohřevu byla nastavena na 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ do maximální teploty 700 $^\circ\text{C}$. Analý-

za probíhala v atmosféře vzduchu z tlakové lahve, při průtoku 100 ml/min. Výsledné termogramy byly vyhodnoceny na TA universal analysis 2000.

3.3.4 Žihací pec

Vzorky byly žihány v peci LAC LMH 07/12. Rychlost ohřevu teploty byla nastavena jako na TGA 10 °C/min a žihání trvalo 2 hodiny.

3.3.5 Stanovení specifického povrchu (BET)

Specifický povrch námi získaného materiálu byl analyzován pomocí vícebodové metody BET na sorpčním analyzátoru BELSORP-mini II od firmy BEL JAPAN, INC. Tato metoda matematicky odhaduje počet molekul dusíku, které se adsorbují v monovrstvě na povrch materiálu.

Vzorky byly před měřením odplyněny pomocí vakua (nutnost odstranění všech fyzisorbovaných plynů). Samotné stanovení specifického povrchu probíhalo při teplotě kapalného dusíku -196 °C (77 K). Následně byla data vyhodnocena pomocí softwaru BELSORP-mini.

3.4 Chemikálie

a) Uhličitan amonný

Výrobce: Ing. Petr Švec, PENTA Chrudim

Číslo šarže: 1107090709

CAS: 10361-29-2

M_r : 96,10 g/mol

Čistota: p.a.

b) Hydrogenuhlíčan amonný

Výrobce: Ing. Petr Švec, PENTA Chrudim

Číslo šarže: 1302080210

CAS: 1066-33-7

M_r : 79,06 g/mol

Čistota: p.a.

c) Octan amonný

Výrobce: Ing. Petr Švec, PENTA Chrudim

Číslo šarže: 040408

CAS: 631-61-8

M_r : 77,08 g/mol

Čistota: p.a.

d) Karbamát amonný

Výrobce: SIGMA-ALDRICH, Germany

CAS: 1111-78-0

M_r : 78,07 g/mol

Čistota: $\geq 99,5 \%$

3.5 Popis typického experimentu

Na základě rešeršní práce byla vybrána mokrá cesta modifikace oxidu zinečnatého s amonnou solí, jako je uhličitan amonný (UA), hydrogenuhličitan amonný (HUA), octan amonný (OA) a karbamát amonný (KA), ve vlastní modifikaci postupu podle referencí [4, 5].

Pro syntézu bylo vždy použito 160 ml demineralizované vody při teplotě 25 °C. Do ní byly za stálého míchání při 300 – 350 ot./min. přidány 4 g oxidu zinečnatého a určité množství amonné soli.

Další podmínky syntézy se postupně měnily na základě výsledků již provedených pokusů.

Po určité době syntézy byly roztoky přefiltrovány nebo vysušeny a výsledný práškový materiál byl analyzován.

Poté byl tento materiál vyžhán v peci při rychlosti zvyšování teploty 10 °C/min do určité maximální teploty žhání po dobu 120 minut. Získaný materiál byl opět oxid zinečnatý s pozměněnou morfologií přejatou z látky před žháním.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Syntézy s octanem amonným

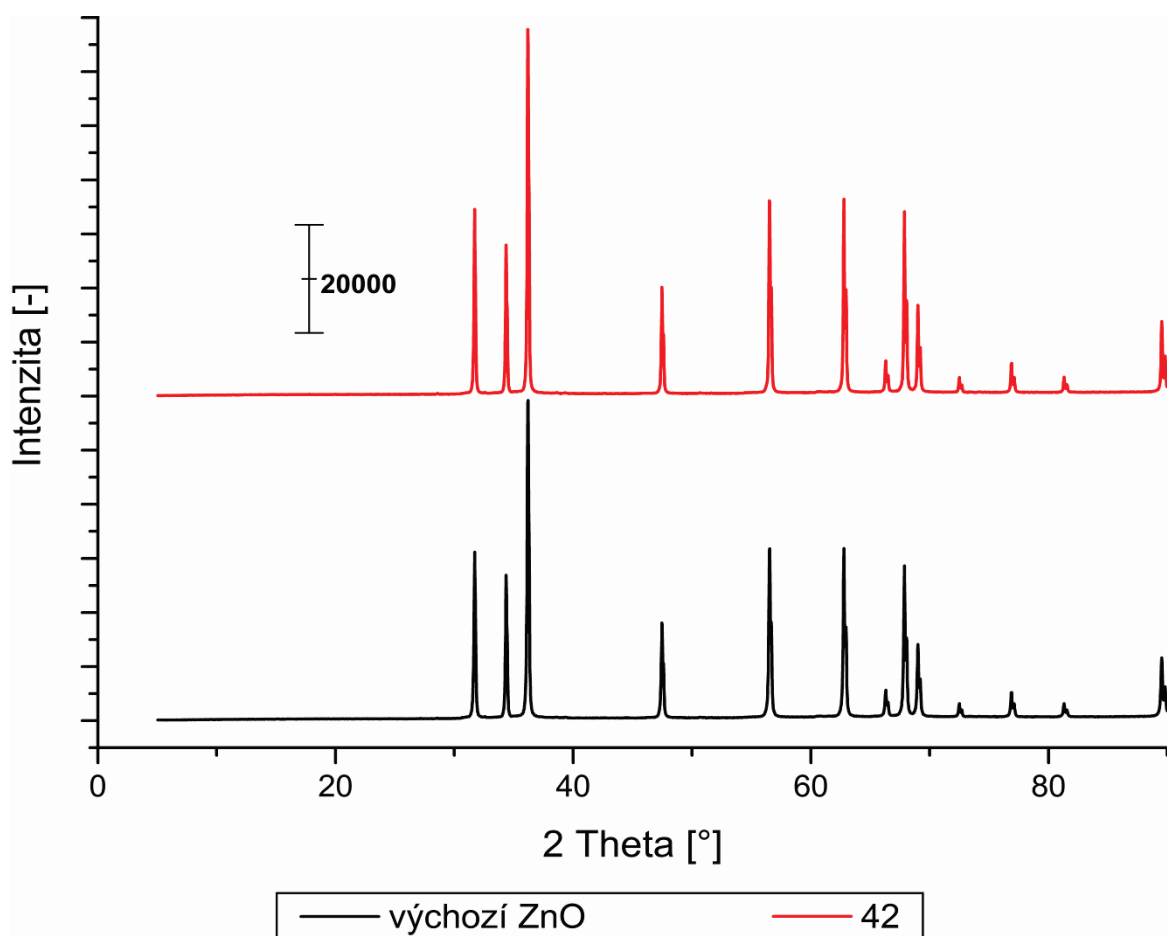
Experimentálně byl pro syntézu použit jako jedno ze zvolených činidel octan amonný. Do suspenze oxidu zinečnatého s vodou bylo přidáno, dle výpočtu (2), 16,045 g octanu amonného, aby bylo v roztoku zachováno stejné množství NH_3 jako ve všech ostatních počátečních experimentech.

$$\frac{2m_A}{M_A} = \frac{m_B}{M_B} \quad (2)$$

Kde:

m_A – hmotnost uhličitanu amonného [g]	M_A – molární hmotnost uhličitanu amonného [g/mol]
m_B – neznámá hmotnost octanu amonného [g]	M_B – molární hmotnost octanu amonného [g/mol]

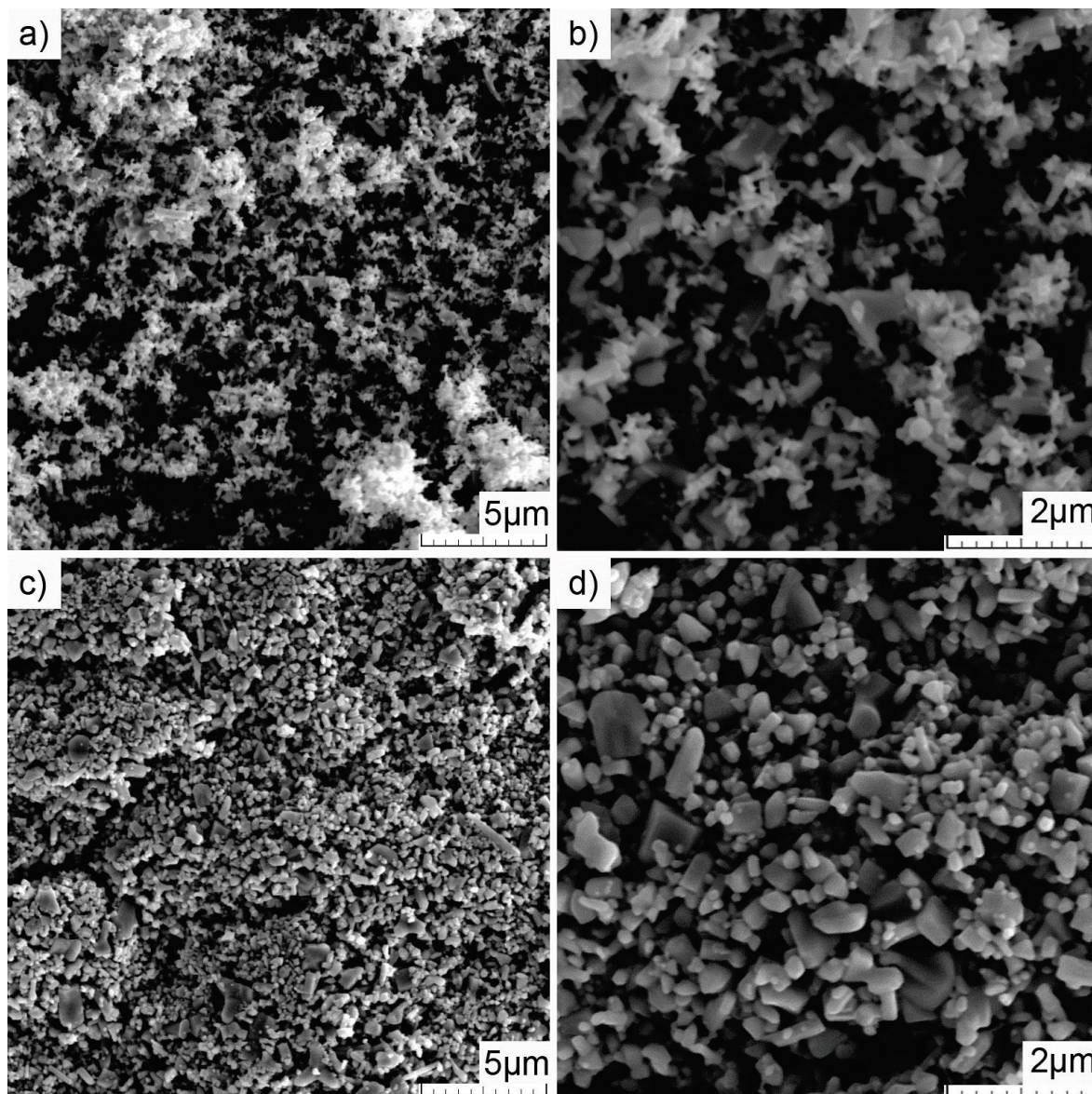
Doba syntézy byla stanovena na 240 minut, přičemž se v různých intervalech odebíraly vzorky. Hodnota pH byla na počátku 7,72 a po celou dobu se už neměnila. Výsledný prášek se velmi těžko filtroval. Tento materiál byl vysušen v sušárnách při teplotě 70 °C.



Obr. 10 Difraktogram výchozího ZnO a vzorku 42

Na Obr. 10 jsou uvedené výsledky XRD analýzy. Jsou zde difraktogramy výchozího materiálu a konečného produktu (vzorek 42). Je zřejmé, že byl experimentem získán jen oxid zinečnatý. Mezi difraktogramy nejsou patrné žádné rozdíly, z čehož jistě vyplývá, že se struktura krystalické fáze nezměnila, a že nedošlo k takovému zmenšení částic, aby se projevilo rozšířením píků v difraktogramu.

Ovšem na snímcích z elektronového mikroskopu byly patrné určité změny tvaru částic. Snímky pořízené ze vzorků při odebrání v průběhu syntézy ukázaly postupné ucelování a sjednocování morfologie částic ZnO. Na konci byl námi získaný materiál velmi odlišný oproti výchozímu ZnO (Obr. 11). Velikosti částic námi získaného ZnO byly mezi 100 nm – 1 μ m. Částice se zdají větší a s kompaktnějšími tvary, zatímco výchozí materiál obsahoval značný podíl částic s „roztřepenými okraji“ a i menších částic. Předpokládaný mechanismus této změny je Ostwaldovo zrání. Věc by pro detailnější popis vyžadovala další studium, nicméně to by směřovalo mimo cíle práce.



Obr. 11 SEM snímky – výchozí ZnO a), b); vzorek 42 c), d)

4.2 Syntézy s hydrogenuhličitanem amonným a směsí hydrogenuhličitan amonný + uhličitan amonný

Pro experimentální zjištění reakcí při syntéze s oxidem zinečnatý byl použit i hydrogenuhličitan amonný. Dle výpočtu (3) bylo přidáno 16,455 g HUA (pro zachování množství NH_3 v roztoku) do suspenze ZnO ve vodě. Doba syntézy byla zvolena opět na 240 minut, přičemž byly v průběhu odebírány vzorky.

$$\frac{2m_A}{M_A} = \frac{m_B}{M_B} \quad (3)$$

Kde:

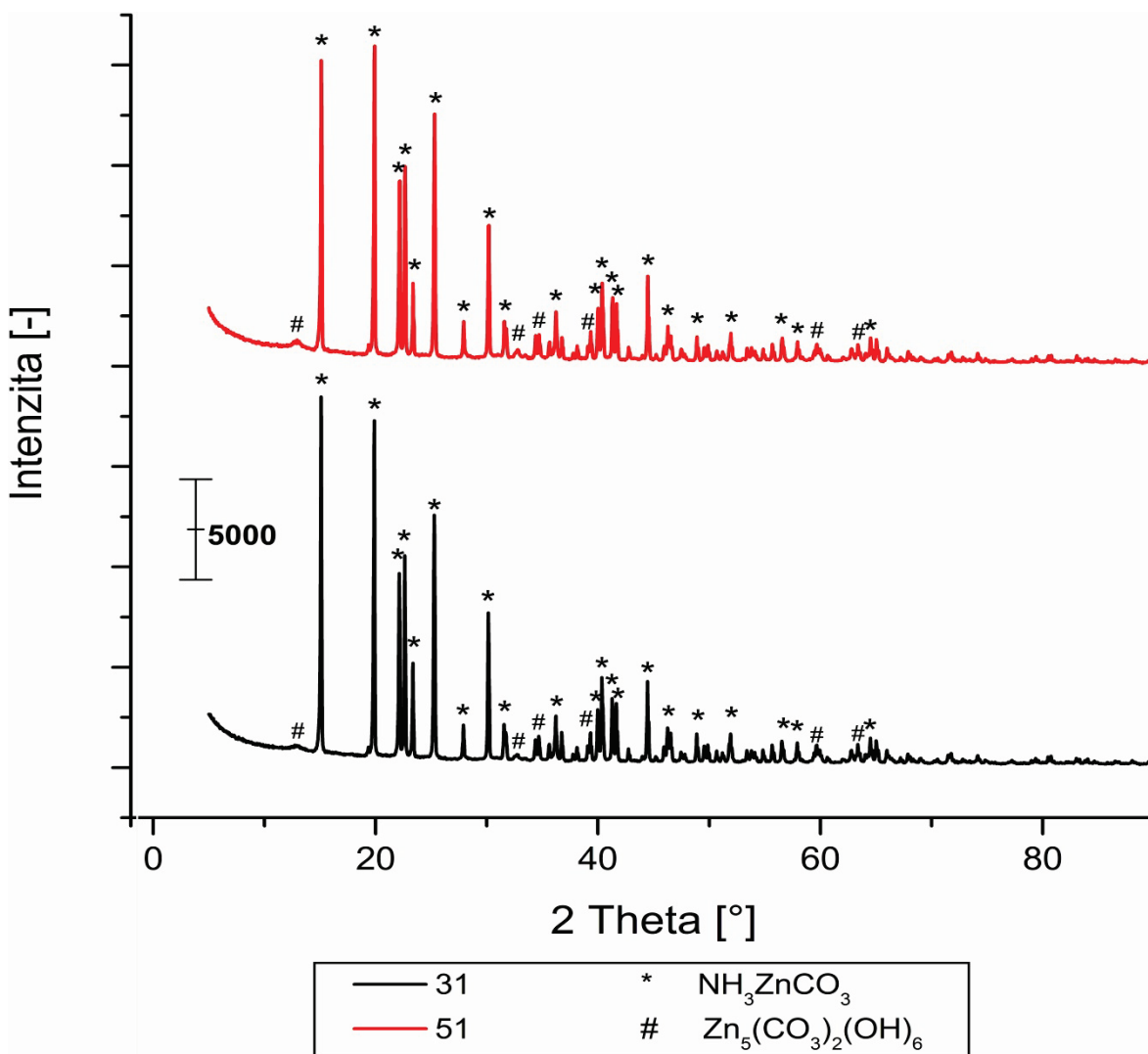
m_A – hmotnost uhličitanu amonného [g]

M_A – molární hmotnost uhličitanu amonného [g/mol]

m_B – neznámá hmotnost octanu amonného [g]

M_B – molární hmotnost hydrogenuhličitanu amonného [g/mol]

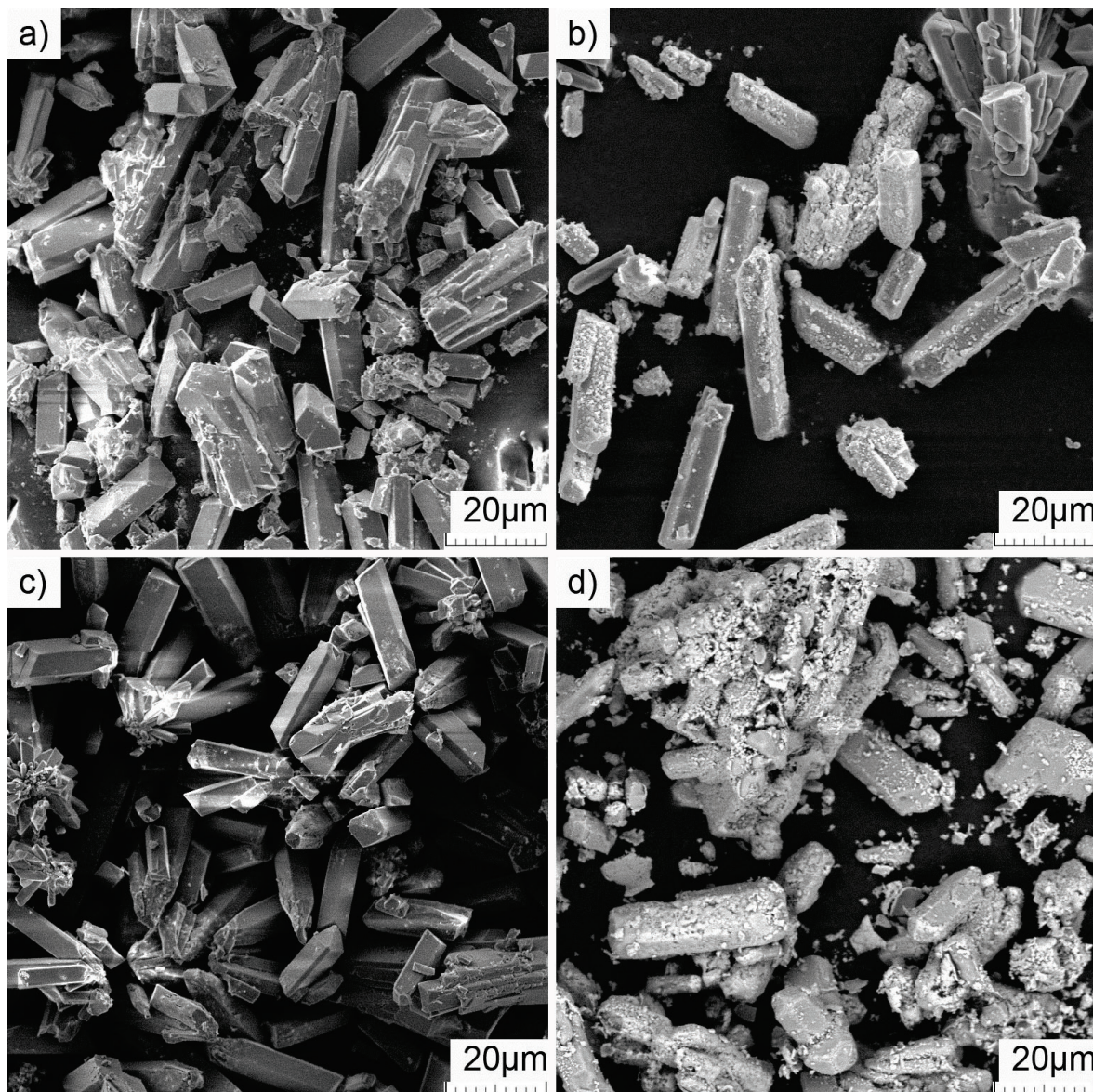
Dle XRD bylo zjištěno (Obr. 12 – vzorek 31), že se vytvořil uhličitan amin zinečnatý (UAZ) a velmi malé množství hydrozincitu (HYD), které bylo možné zjistit pouze na XRD, na křivce z TGA jej nešlo odlišit od UAZ. Tvorba UAZ je nejspíše dána nízkým pH při reakcích. Na počátku reakce bylo pH 7,82 a na konci syntézy byla hodnota pH 8,57. Při průběhu reakce se sice pH pomalu zvyšuje, takže vznik významnějšího množství HYD vedle UAZ může teoreticky nastat, ale na reakci je třeba více času a není jisté, zda by konečným výsledkem byl čistý HYD, takže syntéza se jeví jako nevýhodná.



Obr. 12 Difraktogram vzorku 31 a 51

Pro úplnost byl ještě proveden experiment se směsí hydrogenuhličitanu amonného a uhlíčanu amonného. Tyto látky byly použity v molárním poměru 1:1. UA bylo do roztoku přidáno 5 g a HUA 8,242 g. Průběh syntézy se velmi podobal předešlému experimentu. Přidáním UA se oproti předešlé syntéze sice pH zvýšilo, ale jen o necelou desetinu. Na počátku reakce bylo pH 7,90 a po 240 minutách byla hodnota pH 8,63. Jiným způsobem již složení reakční směsi nemělo žádný vliv na průběh reakce. Tvorba UAZ je stejným problémem jako při předchozí syntéze. Na Obr. 12 vidíme velkou podobnost XRD analýzy tohoto vzorku (vzorek 51) se vzorkem předchozím (vzorek 31). Vznik HYD je sice patrný, avšak nijak zásadní. I v porovnání s produktem získaným s použitím HUA je nárůst podílu HYD v produktu velmi malý.

Na snímcích z elektronového mikroskopu lze vidět vzniklé velké krystaly (hranolý) UAZ, které se tvořily na počátku obou reakcí (Obr. 13 – a), c)). Na konečných snímcích (Obr. 13 – b), d)) lze vidět rozdíl v množství vzniklého HYD, který tvořil povlak z malých částic na povrchu těchto hranolů. Zatímco u vzorku 31 je tohoto povlaku velmi málo, u vzorku 51 je růst HYD na povrchu krystalů mnohem větší, avšak jak již bylo řečeno, v poměru s UAZ je tento růst pouze zanedbatelný.

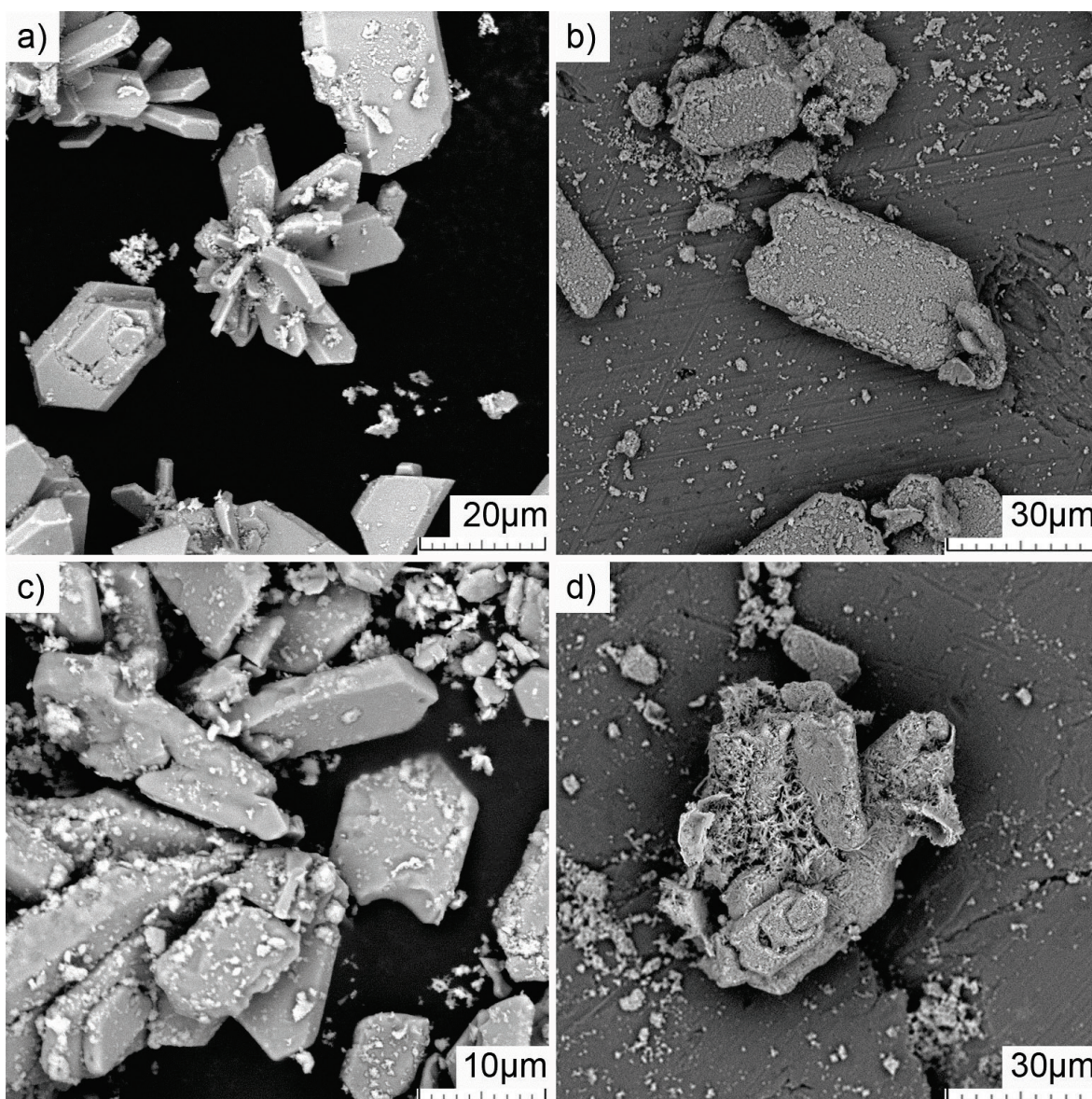


Obr. 13 SEM snímky vzorků 31 a 51 – a) vzorek 31 na počátku syntézy, b) na konci; c) vzorek 51 na počátku, d) na konci syntézy

4.3 Syntézy s uhličitanem amonným

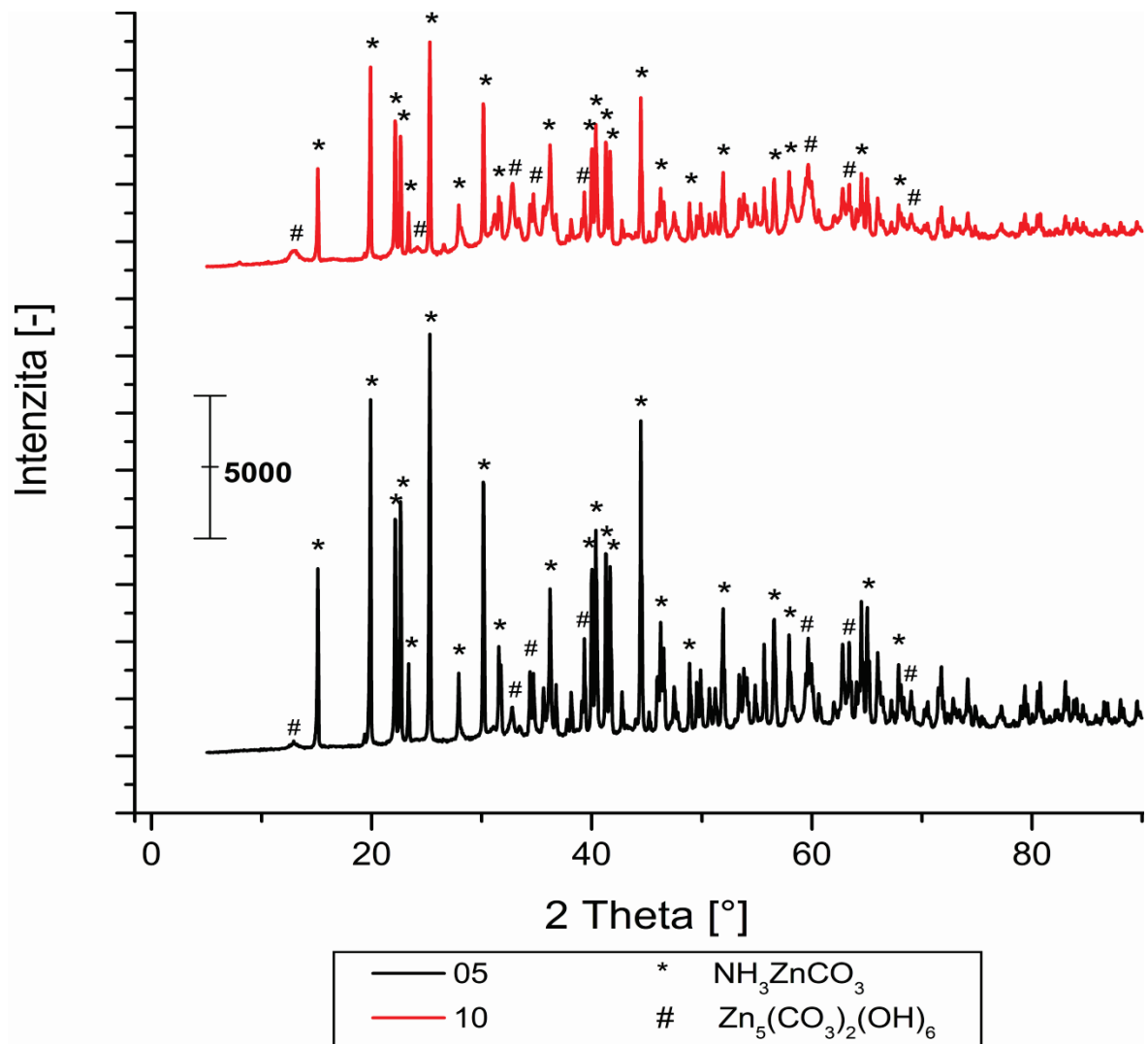
Na základě předchozích výsledků bylo přistoupeno k využití uhličitanu amonného jako činidla modifikace ZnO. Nejprve bylo potřeba zjistit, jak budou látky vzájemně reagovat v různém poměru a v různých časech syntézy. Dle rešerše byl stanoven předpis pro dva prvotní experimenty na 10 g (vzorek 05) a 8 g (vzorek 10) uhličitanu amonného vždy se 4 g oxidu zinečnatého. Tyto syntézy trvaly 240 minut. Poté byl každý roztok přefiltrován a filtrační koláč vysušen při 70 °C.

Ze snímků SEM byla patrná tvorba UAZ již od počátku syntézy; n.b. tvar krystalů je spíše deskovitý, než hranolovitý, jako byl v předchozím experimentu. Na obou počátečních snímcích (Obr. 14 – a), c)) lze vidět i tvorba prachového povlaku hydrozincitu jako při syntéze s HUA. Na konečných snímcích (Obr. 14 – b), d)) lze vidět větší rozdíl ve struktuře. Zatímco u vzorku s 10 g UA je tento povlak pouze minimální, u syntézy s 8 g UA je tento nárůst mnohem větší, až by se zdálo, že povrch velkých krystalů je rozleptán a rozdroben do malých.



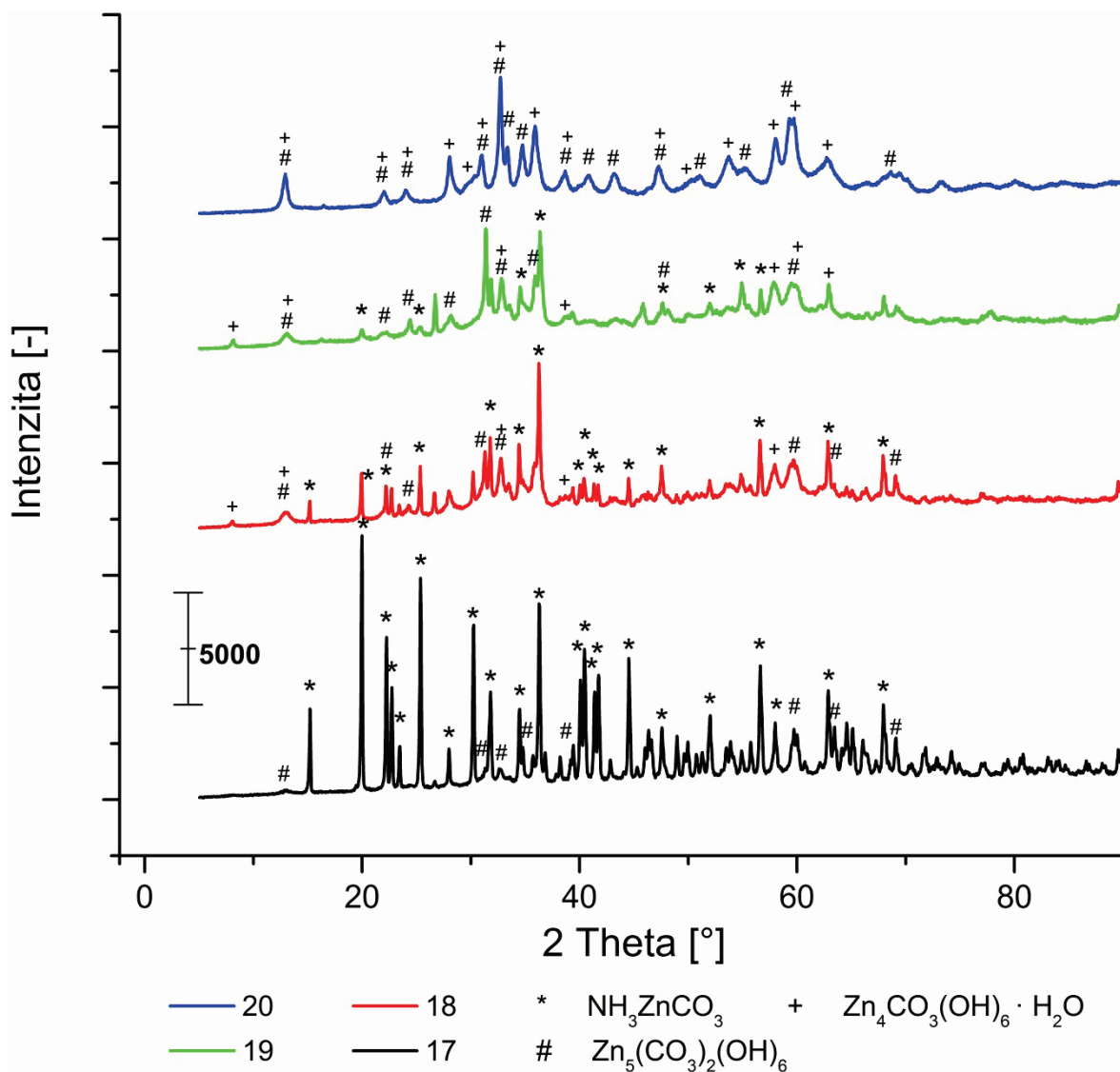
Obr. 14 SEM snímky vzorků 05 a 10 – a) vzorek 05 na počátku syntézy, b) na konci; c) vzorek 10 na počátku, d) na konci syntézy

Dle analýzy na rentgenové difrakci dopadly však oba tyto vzorky velmi podobně. Vznikala směs látek uhličitan amin zinečnatý a hydrozincit (Obr. 15). Hlavním záměrem byla však potřeba získu pouze čistého hydrozincitu. Těmito reakcemi jsme však zjistili, že snížením hmotnosti přidaného UA do syntézy zvýšíme tvorbu HYD.



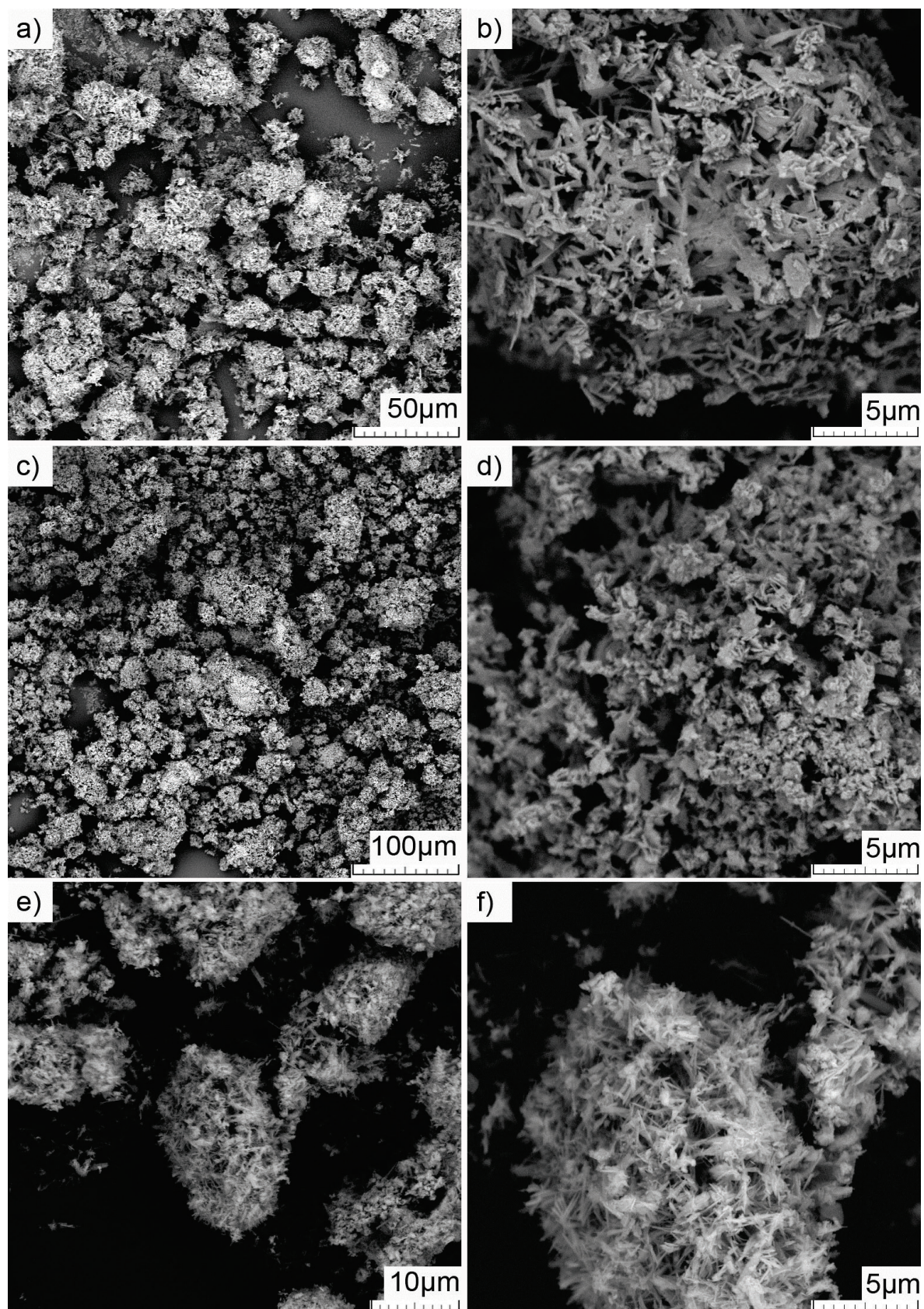
Obr. 15 Difraktogram vzorku 05 a 10

Po předchozích výsledcích byla provedena další stejná syntéza, kdy byl snížen obsah uhličitanu amonného na 6 g. U tohoto experimentu byla snímána i hodnota pH po celou dobu syntézy, pro bližší určení podmínek vzniku přítomných látek. Ze začátku syntézy vznikala majoritně UAZ a minoritně HYD (Obr. 16 – vzorek 17). Přibližně po 120 minutách syntézy, kdy pH bylo na hodnotě 8,58 se začal ve větší míře utvářet HYD (Obr. 16 – vzorek 18). Spolu s HYD se v produktu vytvořila i fáze $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ (hydrát uhličitanu hexahydroxidu tetrazinečnatého – ZUHH). UAZ ubývalo i nadále (Obr. 16 – vzorek 19) a při 240 minutách syntézy a hodnotě pH 8,82 úplně vymizel a v roztoku zbyl HYD s ZUHH (Obr. 16 – vzorek 20). Syntéza byla prodloužena pro zjištění dalšího průběhu. Po 260 minutách při pH 8,87 se začíná ve stejné míře jako HYD tvořit fáze ZUHH. Dále se pH zvedá až do doby 6 hodin od začátku pokusu, kdy se zastaví na hodnotě 8,97, která se drží až do 24 hodin syntézy. I z chemického hlediska je situace neměnná a tvoří se směs HYD a ZUHH.



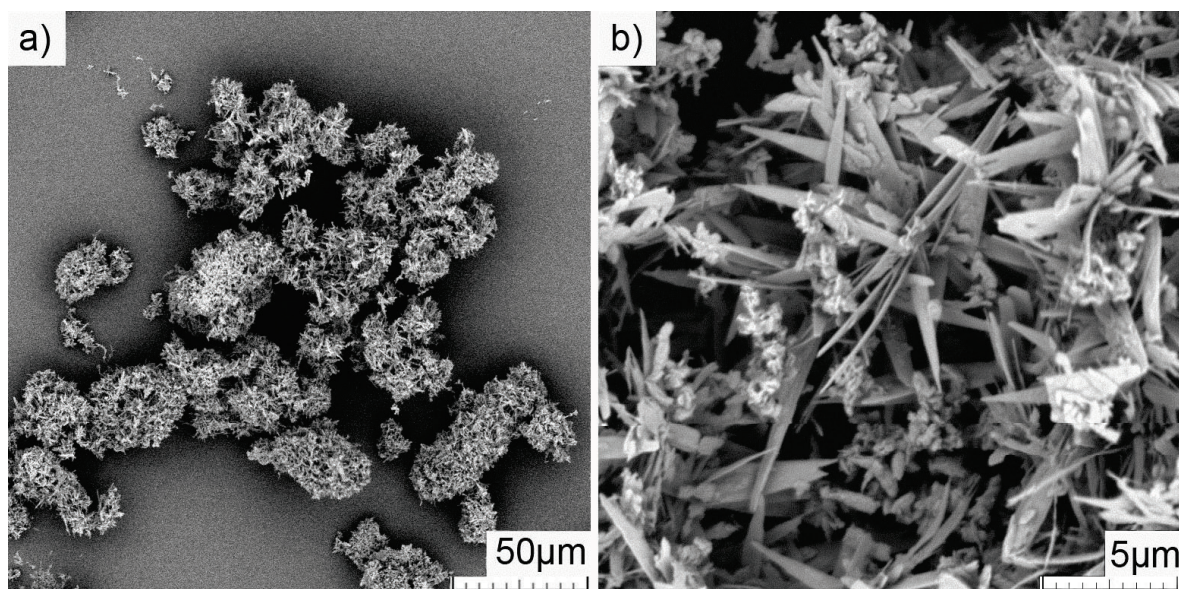
Obr. 16 Difraktogram vzorku 17, 18, 19, 20

Jak bylo zmíněno výše, hydrozincit vznikl až po dvou hodinách syntézy. Potíž byla v tom, že bylo třeba zbavit se UAZ úplně. Po třech hodinách téměř UAZ vymizel a vznikaly dva produkty – HYD a ZUHH. Jak je ale patrné ze snímků SEM (Obr. 17 – a), b)), tato morfologie nebyla žádoucí. Vznikaly spleené jehlicové neporézní struktury s velkými rozměry samotných útvarů pohybující se v mikrometrech. Vše se změnilo při odběru po 240 minutách syntézy. V roztoku se nacházel pouze HYD a ZUHH. Dle snímků (Obr. 17 – c), d)) i jeho morfologie byla žádoucí, kdy vznikaly lístky do jednoho mikrometru délky a 30 – 80 nm šířky vrstevnatě na sobě. Při odběru po 260 minutách syntézy (vzorek 21) se celá situace z hlediska struktury nezměnila (stále HYD a ZUHH), ale opět se změnila z hlediska morfologie. Lístky zanikají a vznikají spíše spleeniny jehliček (Obr. 17 – e), f)).

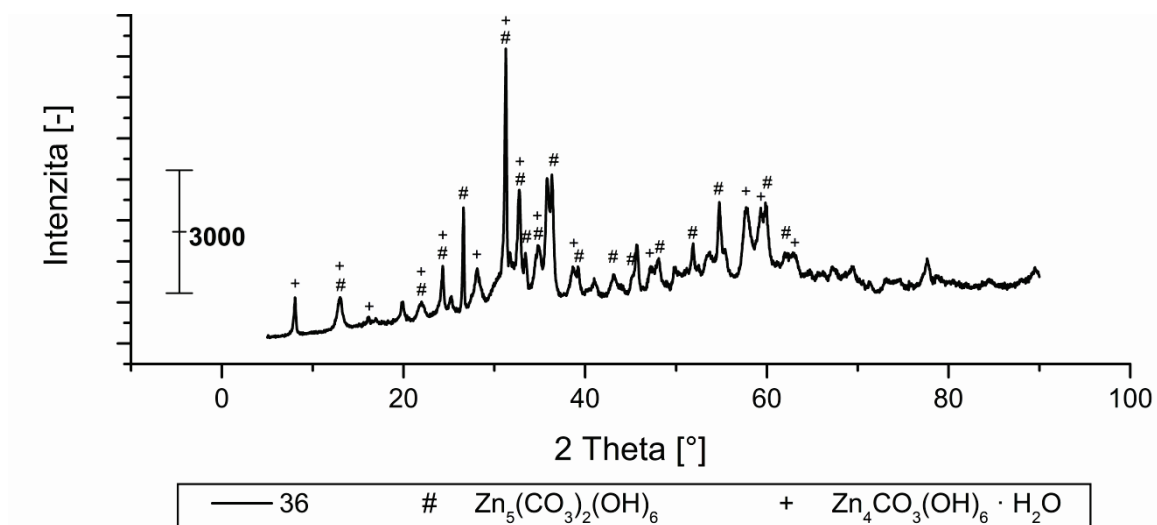


Obr. 17 SEM snímky vzorků 19 – a), b); 20 – c), d); 21 – e), f)

Na základě rešerše i provedených experimentů byla vyslovena hypotéza, že pro tvorbu HYD je zásadním faktorem parciální tlak oxidu uhličitého (viz. 1.4 Hydrozincit), který je normálně přítomný v atmosféře, a tudíž činí kontrolovatelnost experimentů, včetně těch publikovaných v dosavadní literatuře, poněkud problematickou. Proto byla provedena ještě jedna syntéza 6 g UA se 4 g ZnO po dobu 240 minut, kdy byl materiál získán úplným vysušením matečného roztoku proudem vzduchu za nepřítomnosti vzdušné vlhkosti a CO₂ (vzorek 36). Na Obr. 18 lze vidět, že toto vysoušení mělo zásadní význam na strukturu materiálu, kdy vznikají převážně jehlice s velikostí až několika desítek mikrometrů.



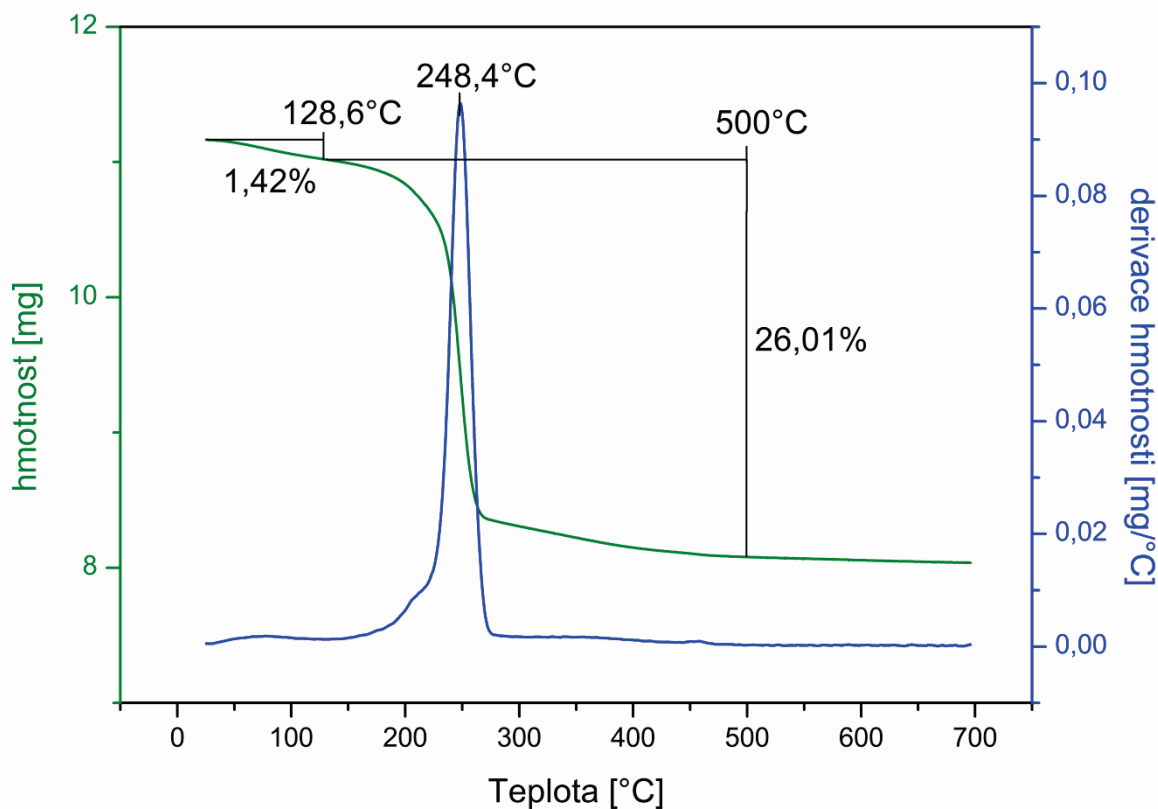
Obr. 18 SEM snímky vzorku 36 – a), b)



Obr. 19 Difraktogram vzorku 36

Na Obr. 19 lze u difraktogramu vzorku 36 pozorovat vzniklou směs HYD, ZUHH a ještě jedné, blíže nespecifikované, však velmi podobné látky.

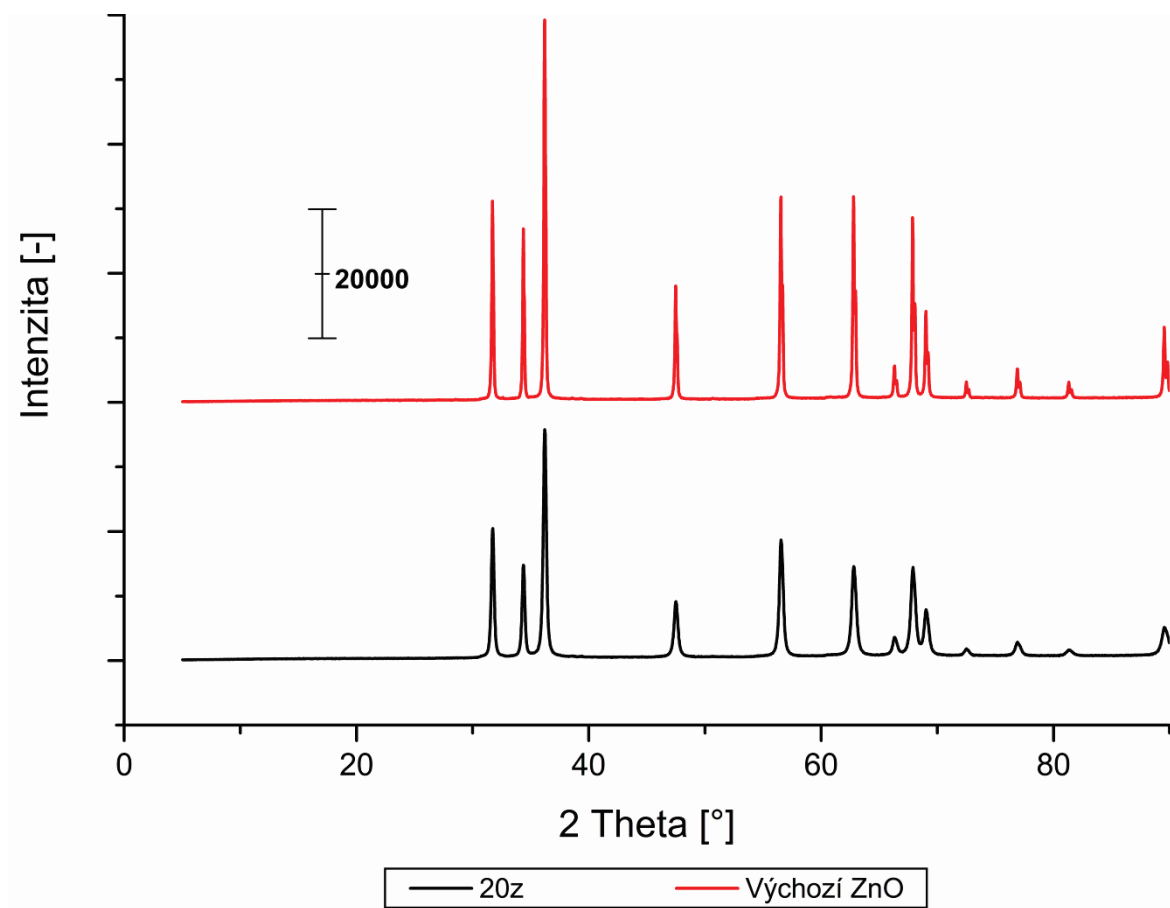
Po analýze meziproductů bylo třeba pro žihání zjistit, jak se materiál mění při zvyšující se teplotě. Vybraný vzorek 20 (syntéza 6 g UA se 4 g ZnO po dobu 240 minut) byl podroben zkoušce na termo-gravimetru až do teploty 700 °C (Obr. 20). Prvotní úbytek hmotnosti 1,4 % do 140 °C je projevem vlhkosti materiálu. Dále už se nachází jen velký schod, lépe analyzovatelný v dTG záznamu jako pík s vrcholem při 248 °C a menším píkem skrytým v náběžném rameni při přibližně 200 °C. Úbytek hmotnosti 26 % odpovídá rozpadu hydrozincitu (viz. 1.4 Hydrozincit) na $\text{ZnO}_{(s)}$, $\text{CO}_{2(g)}$ a $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.



Obr. 20 Výsledky TGA analýzy vzorku 20

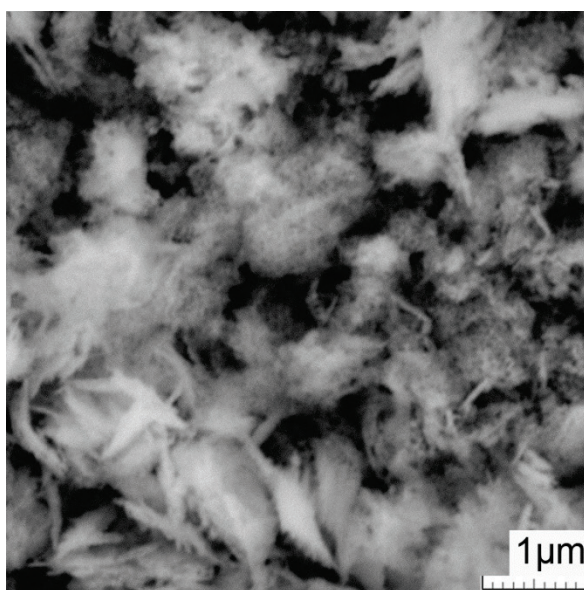
Po zjištění chování materiálu za tepla byl vzorek vyžhán při teplotě 500 °C. Vzorek změnil zabarvení z bílé na lehce žlutou (více viz. 1.2.1 Struktura a vlastnosti).

Tento materiál byl dále podroben zkoušce na XRD. Z těchto difraktogramů (Obr. 21) je zřejmé, že byl získán pouze ZnO. Je evidentní, že u získaného materiálu se projevilo rozšíření difrakčních čar, způsobené malým rozměrem difraktujících krystalitů.



Obr. 21 Difraktogram výchozího ZnO a vzorku 20 po žhání

Poté byl vyžíhaný vzorek opět snímkován SEM. Dle Obr. 22 je zřejmé zachování struktury hydrozincitu. Je patrné, že lístky jsou porézní a tvořené nanočásticemi oxidu zinečnatého.

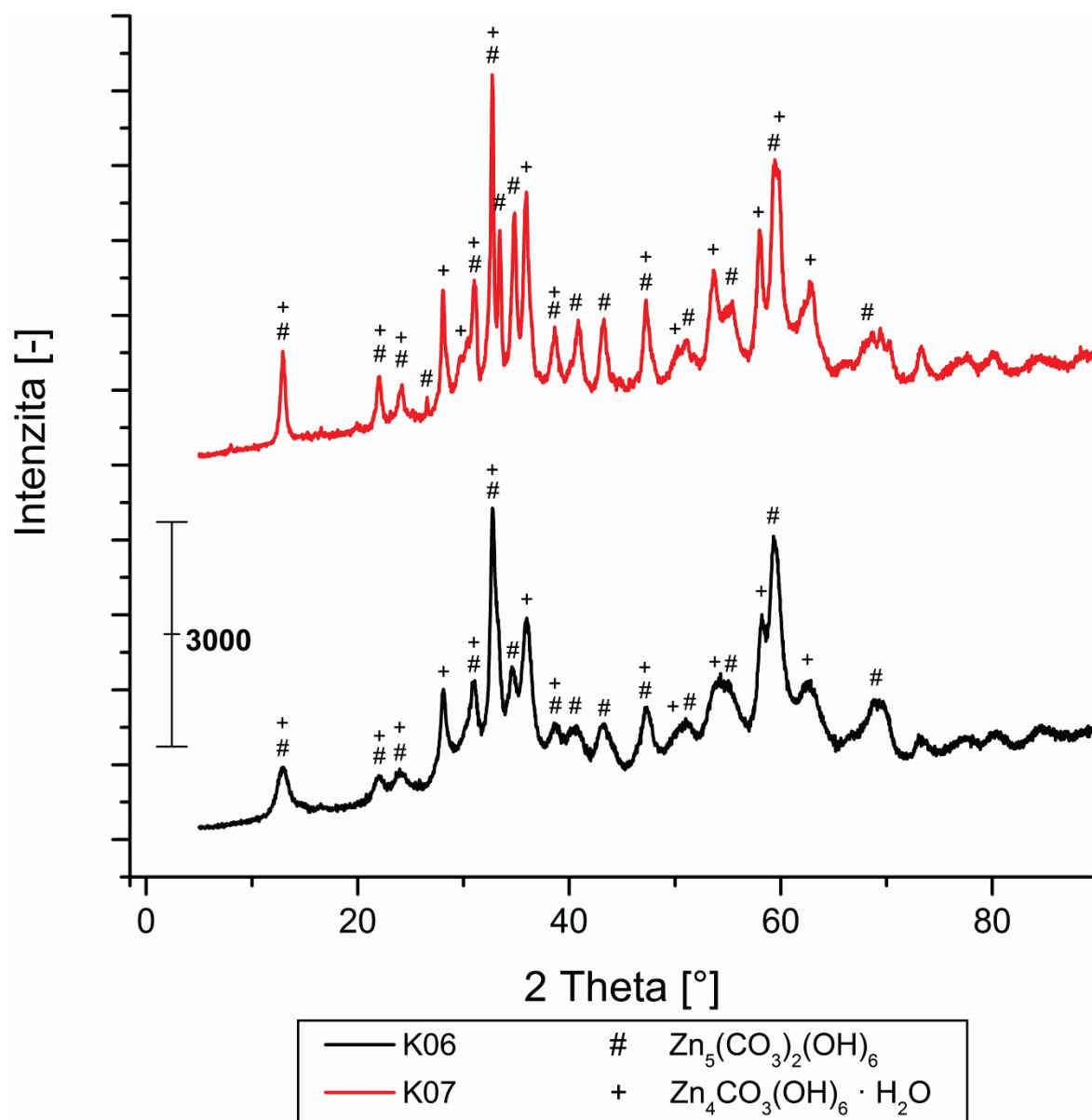


Obr. 22 SEM snímek vzorku 20 po žhání

4.4 Syntézy s karbamátem amonným

Po předchozích experimentech byla vyzkoušena ještě jedna látka ze skupiny amonných solí, a to karbamát amonný. V souladu s obecným postupem experimentu byla stanovena hmotnost této látky pro syntézu na 11 g. Experiment probíhal jako u předchozích vzorků, kdy byla amonná sůl společně se 4 g oxidu zinečnatého dispergována ve 160 ml demineralizované vody. Roztok byl opět míchán při 300-350 otáčkách za minutu. U této syntézy však nastal problém, protože byly všechny látky rozpuštěny v roztoku a tudíž se nedal filtrovat. Byly vyzkoušeny některé možnosti pro vznik krystalitů v roztoku, avšak proces krystalizace se nepovedl záměrně vyvolat. Jedna z možností, kdy bylo možné získat vzniklý materiál v roztoku, byla roztok vysušit. Vysoušení probíhalo při teplotě 70 °C proudem vzduchu ve větrané sušárně s nucenou cirkulací, přičemž byl roztok přelit do velké Petriho misky pro co nejrychlejší vysoušení.

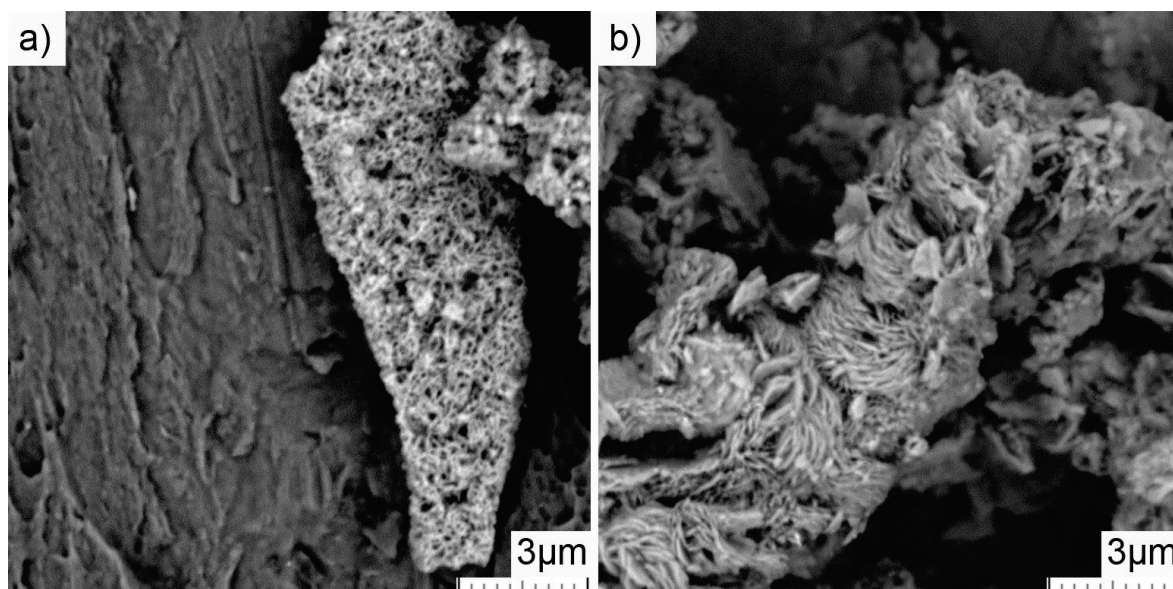
Po překonání prvotních problémů byla tedy provedena syntéza 11 g karbamátu amonného se 4 g oxidu zinečnatého. Dle předchozích pokusů bylo také zjištěno, že se v průběhu syntézy nemění pH, proto byla stanovena doba syntézy jen na 60 minut. V průběhu byly opět odebírány vzorky a vysoušeny z roztoku. Od počátku až do konce syntézy byla hodnota pH 9,11. Po 60 minutách byl roztok přelit jako předešlé vzorky do Petriho misky a vysušen při 70 °C (vzorek K07). Pro XRD analýzu byl vedle konečného materiálu vybrán ještě vzorek po 30 minutách syntézy (vzorek K06). Na difraktogramech (Obr. 23) můžeme vidět, že se nevytvořil žádný UAZ, ale směs HYD a ZUHH jako se již objevilo u syntéz s uhličitanem amonným.



Obr. 23 Difraktogram vzorku K06 a K07

I bez matematické analýzy je zřejmé, že s postupujícím časem syntézy dochází ke zmenšení šířky jednotlivých linií v difraktogramu, a tedy že v průběhu syntézy roste velikost difraktujících krystalitů.

Na snímcích z elektronového mikroskopu je patrný velký rozdíl morfologií u těchto dvou analyzovaných vzorků. Zatímco se u K06 tvořily útvary ze splených nanotyčinek (Obr. 24 – a)), u vzorku K07 jsou útvary vytvořené z nanolístků uložených těsně vedle sebe do všech směrů (Obr. 24 – b)).

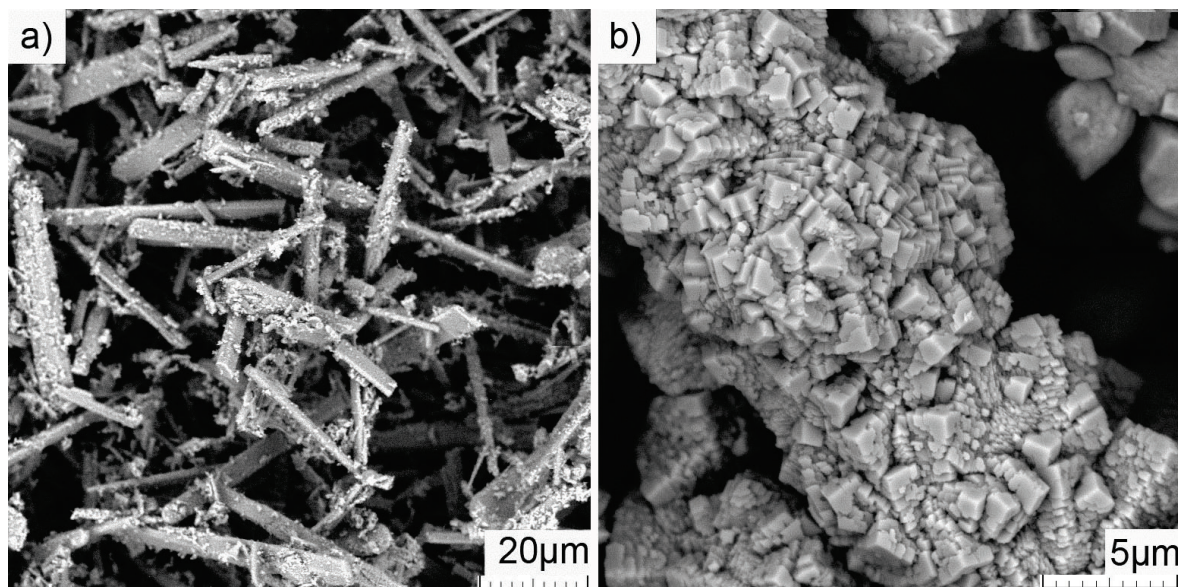


Obr. 24 SEM snímky vzorků K06 – a) a K07 – b)

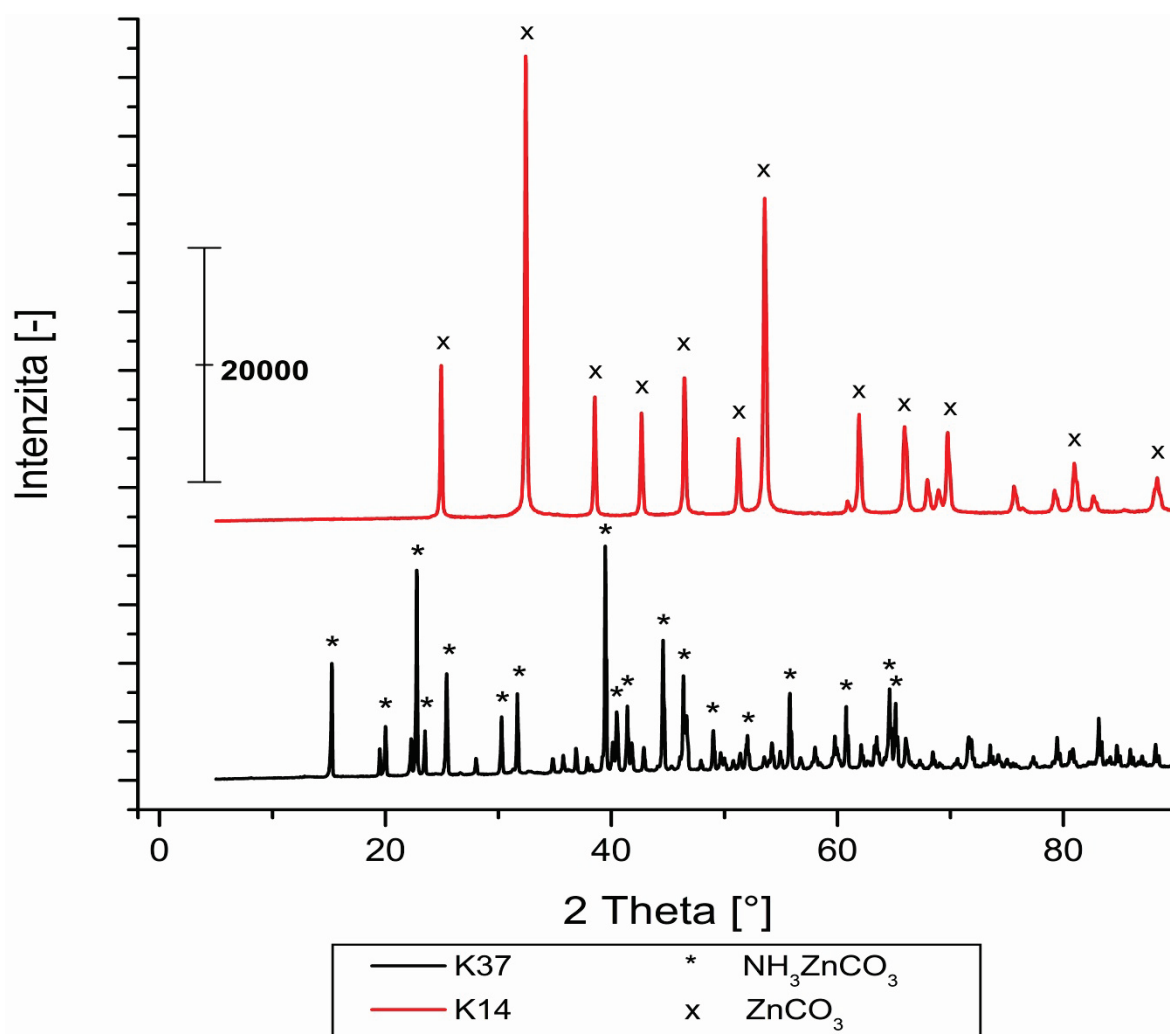
Jak už bylo řečeno dříve, tvorba hydrozincitu je závislá na parciálním tlaku CO_2 . Proto byla provedena další syntéza. Postup se opakoval přesně dle minulého zadání pouze s tou změnou, že na konci syntézy byl roztok rozdělen na dvě části. Jedna byla ponechána vysušit z roztoku za nepřítomnosti CO_2 (vzorek K37) a druhá část byla přelita do tlakové nádoby a k roztoku bylo přidáno 13,354 g CO_2 . (vzorek K14). V tomto vzorku se po přidání oxidu uhličitého ihned začaly tvořit bílé krystaly. Roztok byl ponechán po 24 hodin stát a poté byl přefiltrován a vysušen v sušárně při 70 °C.

Na SEM snímcích vidíme vzorek K37 (Obr. 25 – a)), kdy se tvoří tyčinkovité, až destičkovité útvary o velikostech až stovek mikrometrů a občas se na nich vyskytuje povlak z menších částic. U vzorku K14 (Obr. 25 – b)) vidíme také velké hranaté útvary, tvořené však vrstevnatou strukturou.

Dle XRD difraktogramů bylo zjištěno, že u vzorku K37 vznikl pouze UAZ a u vzorku K14 vznikl čistý uhličitan zinečnatý (UZ), (Obr. 26).

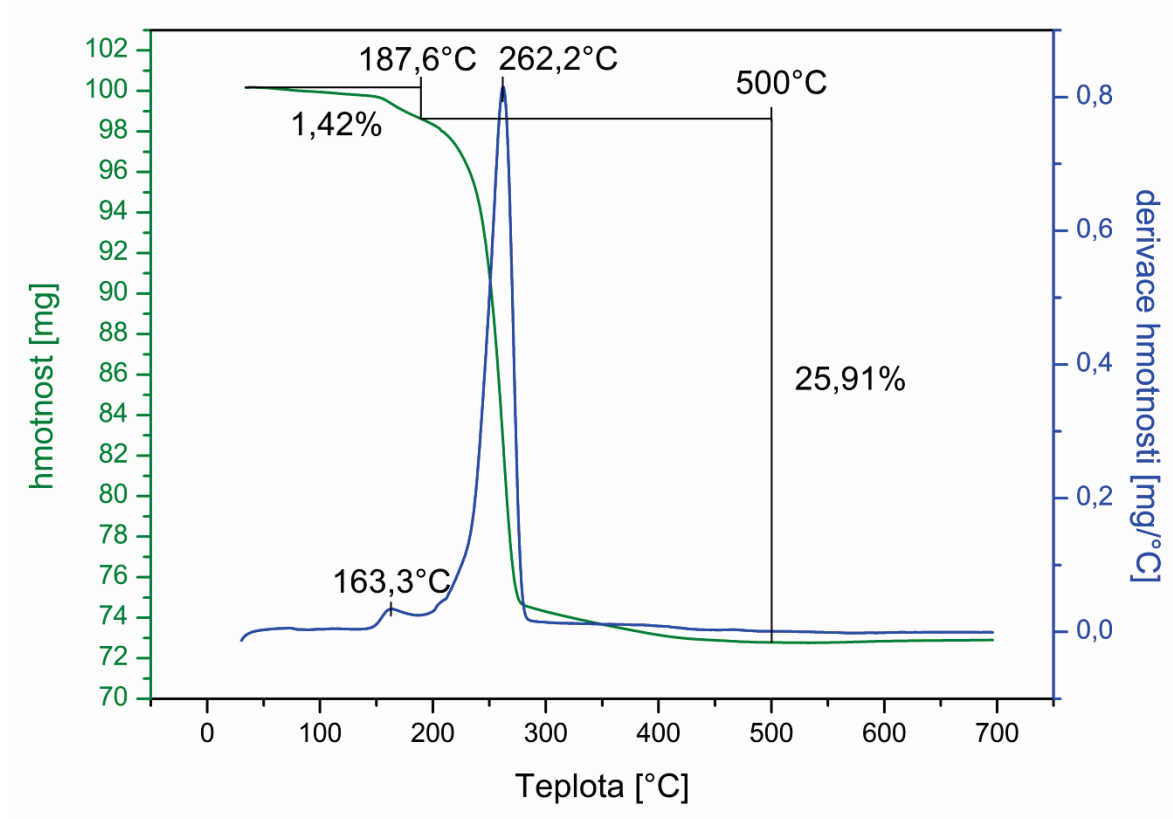


Obr. 25 SEM snímky vzorků K37 – a) a K14 – b)



Obr. 26 Difraktogram vzorku K37 a K14

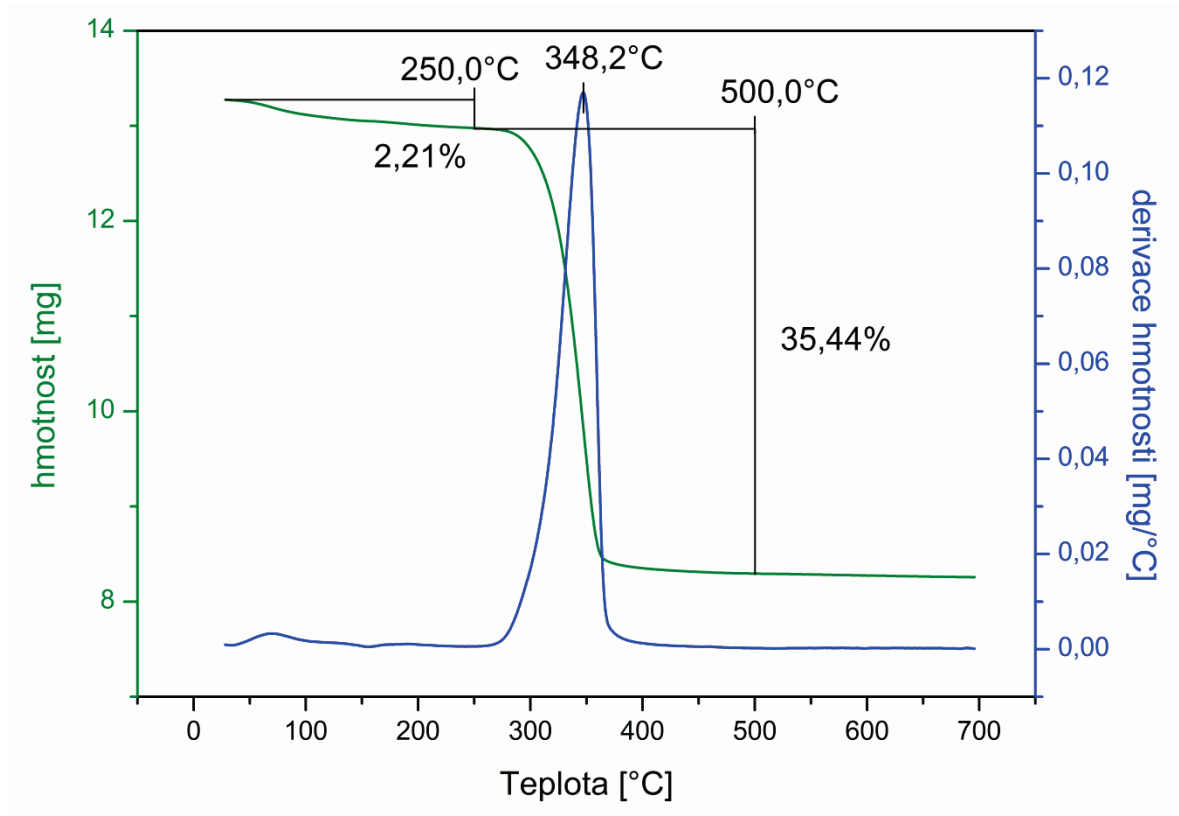
Po těchto syntézách a následných analýzách meziproduktů, byly vzorky K07 a K14 podrobeny zkoušce na TGA.



Obr. 27 Výsledky TGA analýzy vzorku K07

Na Obr. 27 vidíme dTG záznam se dvěma oddělitelnými píky. První maximum rychlosti úbytku hmotnosti na 163 °C nejspíše odpovídá odpařování vlhkosti z materiálu a druhé maximum rychlosti úbytku hmotnosti při 262 °C. Od teploty 187,6 °C do teploty 500 °C byl úbytek hmotnosti vzorku necelých 26 %, což odpovídá složení při rozpadu hydrozincitu (viz. 1.4 Hydrozincit).

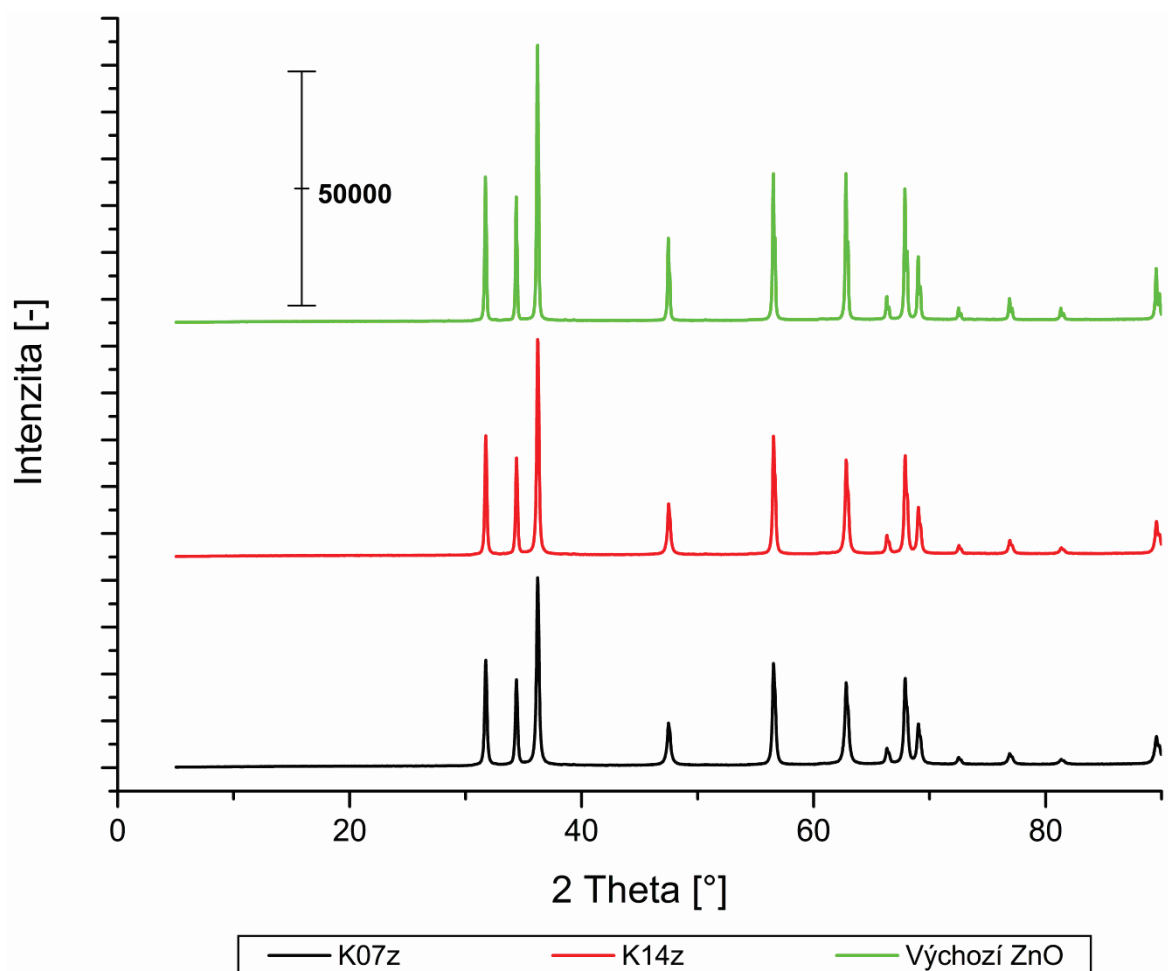
Na Obr. 28 lze vidět opět počáteční úbytek hmotnosti až přes 2 %, což je taktéž způsobeno vlhkostí materiálu. Velký pík se nachází dále s vrcholem nejvyšší rychlosti úbytku hmotnosti při 348 °C, tento pík odpovídá úbytku 35,44 % hmotnosti materiálu, což je v souladu s chemickým složením smithsonitu.



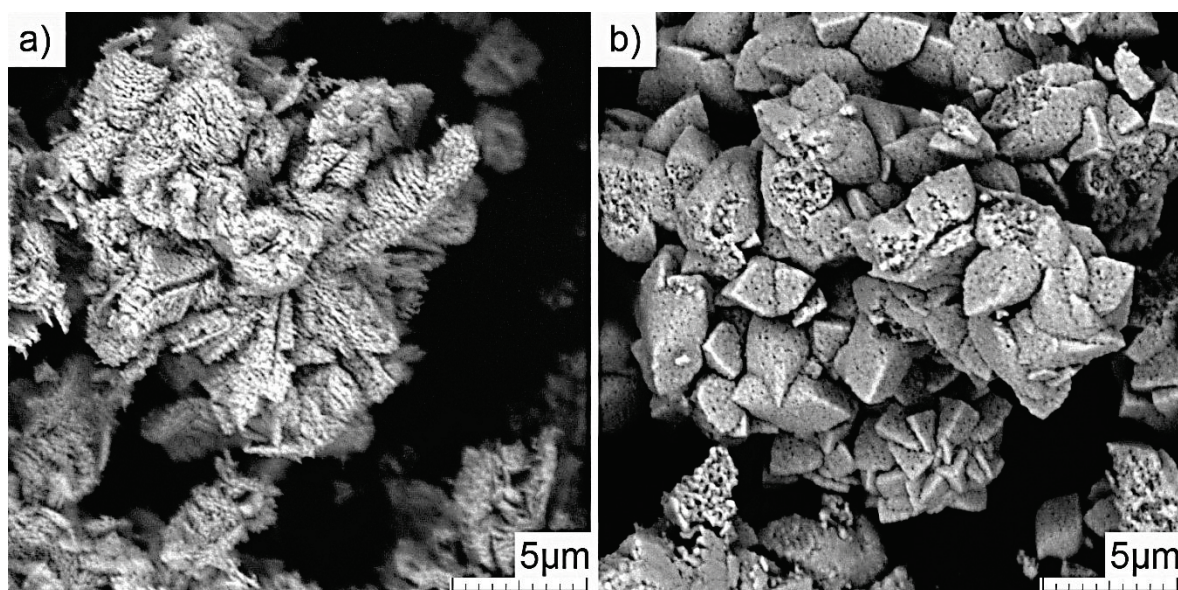
Obr. 28 Výsledky TGA analýzy vzorku K14

Po žihání těchto vzorků byla opět provedena analýza XRD pomocí které bylo potvrzeno vyžihání obou vzorků pouze na oxid zinečnatý (Obr. 29).

Následně proběhlo i snímkování SEM. U obou vzorků můžeme sledovat zachování morfologie z meziproductů. U vzorku K07 po žihání lze vidět, že se struktura stala porézní a lístky jsou nyní tvořeny nanočásticemi oxidu zinečnatého (Obr. 30 – a)). U vzorku K14 po žihání se také staly útvary porézními a dříve ostré hrany se zaoblily (Obr. 30 – b)).



Obr. 29 Difraktogram výchozího ZnO, vzorku K07 a K14 po žihání



Obr. 30 SEM snímky vzorků K07 – a) a K14 – b) po žihání

4.5 Stanovení specifického povrchu

Pro tuto analýzu byly vyžihány teplotou 400 °C vzorky K07 a K14 a teplotou 500 °C vzorky 10, 20, K07 a K14. Všechny výsledky měrných povrchů jsou v tabulce níže.

Tab. 2 Výsledky analýzy BET u žíhaných vzorků

Teplota žíhání	Vzorek 10	Vzorek 20	Vzorek K07	Vzorek K14
400 °C			23,1 m ² g ⁻¹	15,0 m ² g ⁻¹
500 °C	6,6 m ² g ⁻¹	12,3 m ² g ⁻¹	10,5 m ² g ⁻¹	10,1 m ² g ⁻¹

U všech těchto výsledků se podařilo získat specifický povrch větší než má výchozí ZnO (tato hodnota je okolo 4 m² g⁻¹). U nejlepšího výsledku bylo tedy dosaženo téměř šestinásobné hodnoty. Jak také výsledky naznačují, vzorek 20 by pravděpodobně měl ještě vyšší hodnoty při vyžihání při 400°C. Je také zřejmé, že velmi záleží na teplotě a době žíhání, které ovlivňuje jak morfologii, tak i ostatní výsledné vlastnosti materiálu.

Získaný výsledek současně potvrzuje správnost počáteční úvahy, kam směřovat výzkum, a sice že hydrozincit má nejlepší předpoklady pro maximalizaci povrchu ZnO; naopak vzorek 10, který byl před žíháním tvořen převážně uhličitanem aminem zinečnatým, dopadl nejhůře ze všech analyzovaných vzorků.

ZÁVĚR

Byla adaptována mokrá metoda přípravy meziproduktů pro získání ZnO s velkým měrným povrchem pomocí žihání na vzduchu. Syntéza vychází z ZnO a probíhá ve vodním roztoku amonných solí kyseliny uhličitě. Pokud použijeme octan amonný, dojde v disperzi k transformaci výchozího ZnO opět na ZnO, což by bylo zdánlivě výhodné, ovšem touto transformací dojde ke zvětšení průměru částic (Ostwaldovo zrání), takže výsledný produkt nemůže mít požadovaný větší měrný povrch, než vstupující práškový ZnO. Naopak, při syntézách s využitím ostatních látek se ZnO částečně nebo zcela rozpustí a vznikají nové fáze. Průběh těchto reakcí je velmi komplikovaný s množstvím paralelních a následných reakčních cest, navíc je proces komplikován závislostí na přítomnosti oxidu uhličitého ve vzduchu, jakož i na celé řadě transportních jevů, které připadají do úvahy při procesech, jako je nukleace, krystalizace a sušení. Z tohoto úhlu pohledu se množství výsledků publikovaných v literárních zdrojích uvedených v rešerši zpětně jeví jako až téměř podezřele konzistentních.

V zásadě byly z výchozího oxidu zinečnatého získány čtyři různé meziprodukty (krystalické fáze), nebo jejich směsi. Konkrétně: uhličitan amin zinečnatý, uhličitan zinečnatý, hydrozincit a hydrát uhličitanu hexahydroxidu tetrazinečnatého. Detailní popisy cest vedoucích k jednotlivým produktům najde čtenář v předchozí části. Z hlediska kvality ZnO získaného žiháním připravených meziproduktů se jako nejlepší osvědčil hydrozincit s lístkovitou morfologií. Byly připraveny prášky s měrným povrchem přes $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ přičemž hodnota pro výchozí materiál byla $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [2] HOUSECROFT, Catherine E a A SHARPE. *Anorganická chemie*. Vyd. 4. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014, 1119 s. ISBN 978-807-0808-726.
- [2] Rousseau, C.; Leleyter, L.; Gil, O. Cathodic protection by zinc sacrificed anodes: impact on marine sediment metallic contamination. *J.Hazard. Mater.* 2009, 167, 953.
- [3] *IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry (Recommandations 2005)* (Connelly, N. G.; Damhus, T., Seniors Eds). RCS Publishinf: Cambridge, 2005. P. 51.
- [4] SINHAMAHAPATRA A., et al. A rapid and green synthetic approach for hierarchically assembled porous ZnO nanoflakes with enhanced catalytic activity. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2012, vol. 22, issue 33, s. 17227- [cit. 2015-03-24]. DOI: 10.1039/c2jm32998k. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm32998k>
- [5] WANG X., et al. Synthesis of Nestlike ZnO Hierarchically Porous Structures and Analysis of Their Gas Sensing Properties. *ACS Applied Materials* [online]. 2012-02-22, vol. 4, issue 2, s. 817-825 [cit. 2015-03-24]. DOI: 10.1021/am201476b. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am201476b>
- [6] HAGHI, A., A. K. ZACHARIAH a N. KALARIAKKAL. *Nanomaterials: synthesis, characterization, and applications* [online]. Waretown, NJ: Apple Academic Press, c2013, xviii, 278 p. [cit. 2015-03-24]. Advances in nanoscience and nanotechnology (Apple Academic Press), v. 3. ISBN 19-268-9519-3.
- [7] FANG, Xiaosheng, Limin WU a Nandakumar KALARIAKKAL. *Handbook of innovative nanomaterials: from syntheses to applications* [online]. Singapore: Pan Stanford Pub. 2012. 902, C1-30 p. [cit. 2015-03-24]. Advances in nanoscience and nanotechnology (Apple Academic Press), v. 3. ISBN 98-143-0389-5. Dostupné z: <http://web.b.ebscohost.com.proxy.k.utb.cz/ehost/detail/detail?vid=6&sid=497349cf-323d-4e1f-ac1d-447f6c3e9ce4%40sessionmgr113&hid=101&bdata=Jmxhbmc9Y3Mmc210ZT1laG9zdC1saXZl#db=nlebk&AN=470795>

- [8] MORKOÇ, Hadis a Ümit ÖZGÜR. *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. Weinheim: Wiley-VCH, c2009, xi, 477 p. ISBN 35-274-0813-4.
- [9] Bartovská Lidmila, Šišková Marie. 2005. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav* [online]. Verze 1.0. Praha: VŠCHT Praha, [cit. 2015-05-07]. P. 011. Dostupné z: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-img/011.html>. ISBN 80-7080-579-X
- [30] BESANÇON, P. a S. JAULMES. 1985. Structure et proprietes du carbonate de monoammine-zinc. *Materials Research Bulletin* [online]. 20(9): 1063-1067 [cit. 2015-05-08]. DOI: 10.1016/0025-5408(85)90205-3. ISSN00255408. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025540885902053>
- [41] HOANG, J., M. A. REUTER, R. MATUSEWICZ, S. HUGHES a N. PIRET. 2009. Top submerged lance direct zinc smelting. *Minerals Engineering* [online]. 22(9-10): 742-751 [cit. 2015-05-10]. DOI: 10.1016/j.mineng.2008.12.014. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0892687508003038>
- [52] BARCELOUX, Donald G; BARCELOUX, Donald. Zinc. *Clinical Toxicology*. 1999, vol. 37, no. 2 s. 279-292. ISSN:0731-3810. Dostupné z: <http://web.b.ebscohost.com.proxy.k.utb.cz/ehost/pdfviewer/pdfviewer?sid=e1d5c110-5559-4551-a26c-b1905f648c5d%40sessionmgr115&vid=0&hid=123>
- [63] Prasad A. Discovery of human zinc deficiency and studies in an experimental human model. *Am J Clin Nutr* 1991;53:403–412
- [74] HALES, Matthew C. a Ray L. FROST. 2007. Synthesis and vibrational spectroscopic characterisation of synthetic hydrozincite and smithsonite. *Polyhedron* [online]. 26(17): 4955-4962 [cit. 2015-05-13]. DOI: 10.1016/j.poly.2007.07.002. ISSN 02775387. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277538707004032>
- [85] ANTHONY, John W. 2003. *Handbook of mineralogy*. Tucson, Ariz.: Mineral Data Pub., 5 v. in 6. ISBN 09622097405-.
- [96] ALWAN, Alwan K., Peter A. WILLIAMS a Peter A. WILLIAMS. 1979. Mineral formation from aqueous solution. Part I. The deposition of hydrozincite,

- Zn₅(OH)₆(CO₃)₂, from natural waters. *Transition Metal Chemistry* [online]. 4(2): 128-132 [cit. 2015-05-13]. DOI: 10.1007/bf00618840.
- [107] VÖLZ, Hans G., et al. 2000. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH [cit. 2015-05-15]. DOI: 10.1002/14356007.a20_243.pub2. ISBN 3527306730.
- [118] DUCHÁČEK. 2006. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [129] STOKLASA, K.: *Makromolekulární chemie I*. [skriptum] Zlín, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2005.
- [20] MOUSTAGHFIR, A., E. TOMASELLA, A. RIVATON, B. MAILHOT, M. JACQUET, J.L. GARDETTE a J. CELLIER. 2004. Sputtered zinc oxide coatings: structural study and application to the photoprotection of the polycarbonate. *Surface and Coatings Technology* [online]. 180-181: 642-645 [cit. 2015-05-15]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.109. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897203012702>
- [21] GUEDRI-KNANI, L, J. L. GARDETTE, M. JACQUET, A. RIVATON, M. JACQUET, J. L. GARDETTE a J. CELLIER. 2004. Photoprotection of poly(ethylene-naphthalate) by zinc oxide coating: structural study and application to the photoprotection of the polycarbonate. *Surface and Coatings Technology* [online]. 180-181: 71-75 [cit. 2015-05-15]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.039. ISSN 02578972.
- [22] BROASCA, G., G. BORCIA, N. DUMITRASCU, N. VRINCEANU, M. JACQUET, J. L. GARDETTE a J. CELLIER. 2013. Characterization of ZnO coated polyester fabrics for UV protection: structural study and application to the photoprotection of the polycarbonate. *Applied Surface Science* [online]. 279: 272-278 [cit. 2015-05-15]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.04.084. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433213007885>
- [23] MEMARZADEH, K., A. S. SHARILI, J. HUANG, S. C. F. RAWLINSON, R. P. ALLAKER, J. L. GARDETTE a J. CELLIER. 2015. Nanoparticulate zinc oxide as a coating material for orthopedic and dental implants: structural study and application to the photoprotection of the polycarbonate. *Journal of Biomedical Materials*

- Research Part A* [online]. 103(3): 981-989 [cit. 2015-05-15]. DOI: 10.1002/jbm.a.35241. ISSN 15493296. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jbm.a.35241>
- [24] CHENG, Lei, K. ZHANG, M. D. WEIR, M. A. S. MELO, X. ZHOU, H. HK XU a J. CELLIER. 2015. Nanotechnology strategies for antibacterial and remineralizing composites and adhesives to tackle dental caries: structural study and application to the photoprotection of the polycarbonate. *Nanomedicine* [online]. 10(4): 627-641 [cit. 2015-05-15]. DOI: 10.2217/nnm.14.191. ISSN 1743-5889.
- [25] SANUJA, S., A. AGALYA, M.J. UMAPATHY, Mary Anne S MELO, Xuedong ZHOU, Hockin HK XU a J. CELLIER. 2015. Synthesis and characterization of zinc oxide–neem oil–chitosan bionanocomposite for food packaging application: structural study and application to the photoprotection of the polycarbonate. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 74(4): 76-84 [cit. 2015-05-15]. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.11.036. ISSN 01418130. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813014007958>
- [26] SEIL, J. T., et al. 2011. Reduced Staphylococcus aureus proliferation and biofilm formation on zinc oxide nanoparticle PVC composite surfaces: structural study and application to the photoprotection of the polycarbonate. *Acta Biomaterialia* [online]. 7(6): 2579-2584 [cit. 2015-05-15]. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.03.018. ISSN 17427061. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742706111001309>
- [27] JAGADISH, C. a S. PEARTON. 2006. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications*. Boston: Elsevier, ix, 589 p. ISBN 00-804-4722-8.
- [28] MOEZZI, Amir, Andrew M. MCDONAGH a Michael B. CORTIE. 2012. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal* [online]. 185-186: 1-22 [cit. 2015-05-16]. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.076. ISSN 13858947. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589471200099X>
- [29] MATOUŠEK, J.: *Anorganické nekovové materiály* [skriptum] Praha, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, 1992.

- [30] LIDE, David R. 2009. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 90th ed. 2009-2010. Boca Raton, Fla: CRC Press, 375 s. ISBN 978-142-0090-840.
- [31] TAKAHASHI, K., A. YOSHIKAWA a A. SANDHU. 2007. *Wide bandgap semiconductors: fundamental properties and modern photonic and electronic devices* [online]. New York: Springer, xxv, 460 p. [cit. 2015-05-17]. ISBN 35-404-7234-7.
- [31] PEARTON, S., D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner. 2005. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Materials Science* [online]. 50(3): 293-340 [cit. 2015-05-17]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.04.001. ISSN 00796425.
- [32] HOŠEK, Jan. *Úvod do nanotechnologie*. 2010. Vyd. 1. V Praze: České vysoké učení technické, 170 s. ISBN 978-80-01-04555-8.
- [33] LIN, Chih-Cheng a Yuan-Yao LI. 2009. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 113(1): 334-337 [cit. 2015-05-18]. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.07.070.
- [34] ZHANG, Qiuxiang a Wei BAI. 2011. Synthesis and growth mechanism of macroscopic ZnO nanocombs and nanobelts. *Vacuum* [online]. 86(4): 398-402 [cit. 2015-05-18]. DOI: 10.1016/j.vacuum.2011.08.005.
- [35] YANG, Jun, Yongqian WANG, Junhan KONG, Hanxiang JIA a Zhengshu WANG. 2015. Synthesis of ZnO nanosheets via electrodeposition method and their optical properties, growth mechanism. *Optical Materials* [online]. 86(4): 398-402 [cit. 2015-05-18]. DOI: 10.1016/j.optmat.2015.04.016.
- [36] GAO, Pu Xian a Zhong Lin WANG. 2003. Mesoporous Polyhedral Cages and Shells Formed by Textured Self-Assembly of ZnO Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 125(37): 11299-11305 [cit. 2015-05-18]. DOI: 10.1021/ja035569p.
- [37] WANG, Z. L., X. Y. KONG a J. M. ZUO. 2003. Induced Growth of Asymmetric Nanocantilever Arrays on Polar Surfaces. *Physical Review Letters* [online]. 91(18) [cit. 2015-05-18]. DOI: 10.1103/physrevlett.91.185502.

- [38] KONG, X. Y. 2004. Single-Crystal Nanorings Formed by Epitaxial Self-Coiling of Polar Nanobelts. *Science* [online]. 303(5662): 1348-1351 [cit. 2015-05-18]. DOI: 10.1126/science.1092356.
- [39] SEGAWA, Hiroyo, Hideaki SAKURAI, Reiko IZUMI, Toshiharu HAYASHI, Tetsuji YANO a Shuichi SHIBATA. 2011. Low-temperature crystallization of oriented ZnO film using seed layers prepared by sol-gel method. *Journal of Materials Science* [online]. 46(10): 3537-3543 [cit. 2015-05-18]. DOI: 10.1007/s10853-011-5263-8. ISSN 0022-2461.
- [40] HUANG, Yen-Chin, et al. 2009. Characterizations of gallium-doped ZnO films on glass substrate prepared by atmospheric pressure metal-organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* [online]. 517(18): 5537-5542 [cit. 2015-05-18]. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.03.194. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609009006750>
- [41] SINGH, Trilok, D. K. PANDYA a R. SINGH. 2013. Concentration dependent structural and optical properties of electrochemically grown ZnO thin films and nanostructures. *Applied Surface Science* [online]. 270: 578-583 [cit. 2015-05-18]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.01.088. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433213001220>
- [42] ZHANG, Yongzhe, Jooyoung CHUNG, Juneyoung LEE, Jihyun MYOUNG a Sangwoo LIM. 2011. Synthesis of ZnO nanospheres with uniform nanopores by a hydrothermal process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [online]. 72(12): 1548-1553 [cit. 2015-05-18]. DOI: 10.1016/j.jpics.2011.09.016. ISSN 00223697. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369711002940>
- [43] GAFIYCHUK, V. V., B. K. OSTAFIYCHUK, D. I. POPOVYCH, I. D. POPOVYCH a A. S. SEREDNYTSKI. 2011. ZnO nanoparticles produced by reactive laser ablation. *Applied Surface Science* [online]. 257(20): 8396-8401 [cit. 2015-05-18]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.04.084. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433211006295>
- [44] WU, Jih-Jen a Sai-Chang LIU. 2002. Catalyst-Free Growth and Characterization of ZnO Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 106(37): 9546-9551 [cit. 2015-05-18]. DOI: 10.1021/jp025969j. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp025969j>

- [45] ZHENG, M.J, L.D ZHANG, G.H LI a W.Z SHEN. 2002. Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique. *Chemical Physics Letters* [online]. 363(1-2): 123-128 [cit. 2015-05-18]. DOI: 10.1016/S0009-2614(02)01106-5. ISSN 00092614. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261402011065>
- [46] JONES, Nicole, Binata RAY, Koodali T. RANJIT a Adhar C. MANNA. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS Microbiology Letters* [online]. 2008, 279(1): 71-76 [cit. 2015-05-20]. DOI: 10.1111/j.1574-6968.2007.01012.x. ISSN 03781097. Dostupné z: <http://femsle.oxfordjournals.org/cgi/doi/10.1111/j.1574-6968.2007.01012.x>
- [47] KLINGSHIRN, C. *Zinc Oxide: from fundamental properties towards novel applications* [online]. London: Springer, 2010, xiii, 359 p. [cit. 2015-05-20]. Springer series in materials science, v. 120. ISBN 9783642105777-.
- [48] HUANG, Cui, Yujun WANG a Guangsheng LUO. Preparation of Highly Dispersed and Small-Sized ZnO Nanoparticles in a Membrane Dispersion Microreactor and Their Photocatalytic Degradation. *Industrial* [online]. 2013, 52(16): 5683-5690 [cit. 2015-05-21]. DOI: 10.1021/ie303408f. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie303408f>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

XRD	Rentgenová prášková difrakce
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
TGA	Termo-gravimetrická analýza
BET	Metoda měření specifického povrchu
UAZ	Uhličitan amin zinečnatý
HUA	Hydrogenuhličitan amonný
UA	Uhličitan amonný
OA	Octan amonný
HYD	Hydrozincit
ZUHH	Hydrát uhličitanu hexahydroxidu tetrazinečnatého
KA	Karbamát amonný
DNA	Deoxyribonukleová kyselina

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Krystalické struktury oxidu zinečnatého, a) rocksalt, b) zincblende, c) wurtzit [8].....	14
Obr. 2 Zvětšování povrchu těles	18
Obr. 3 Vysoce čisté nanodráty syntetizovány metodou tepelného rozkladu bez katalyzátoru [33]	19
Obr. 4 Nanopásky vytvořené metodou tepelného odpařování při atmosferickém tlaku [34]	20
Obr. 5 Šestihřanné lístky ZnO vytvořené metodou elektrického vylučování [35]	20
Obr. 6 Nanoklece vytvořené metodou tepelného odpařování při tlaku jemného vakua [36]	21
Obr. 7 Nanohřebeny vytvořené metodou tepelného odpařování při tlaku 300 Torr [37]	21
Obr. 8 Nanospirály vytvořené metodou tepelného odpařování. Při tlaku nízkého vakua a teplotě 1400 °C se ZnO rozkládá na Zn^{2+} a O^{2-} , což vede k vytvoření polárních nanopásků [38]	22
Obr. 9 Strukturní osové zobrazení hydrozincitu [14]	23
Obr. 10 Difraktogram výchozího ZnO a vzorku 42	31
Obr. 11 SEM snímky – výchozí ZnO a), b); vzorek 42 c), d)	32
Obr. 12 Difraktogram vzorku 31 a 51	33
Obr. 13 SEM snímky vzorků 31 a 51 – a) vzorek 31 na počátku syntézy, b) na konci; c) vzorek 51 na počátku, d) na konci syntézy	35
Obr. 14 SEM snímky vzorků 05 a 10 – a) vzorek 05 na počátku syntézy, b) na konci; c) vzorek 10 na počátku, d) na konci syntézy	36
Obr. 15 Difraktogram vzorku 05 a 10	37
Obr. 16 Difraktogram vzorku 17, 18, 19, 20	39
Obr. 17 SEM snímky vzorků 19 – a), b); 20 – c), d); 21 – e), f)	40
Obr. 18 SEM snímky vzorku 36 – a), b)	41
Obr. 19 Difraktogram vzorku 36	41
Obr. 20 Výsledky TGA analýzy vzorku 20	42
Obr. 21 Difraktogram výchozího ZnO a vzorku 20 po žihání	43
Obr. 22 SEM snímek vzorku 20 po žihání	43
Obr. 23 Difraktogram vzorku K06 a K07	45

Obr. 24 SEM snímky vzorků K06 – a) a K07 – b)	46
Obr. 25 SEM snímky vzorků K37 – a) a K14 – b)	47
Obr. 26 Difraktogram vzorku K37 a K14	47
Obr. 27 Výsledky TGA analýzy vzorku K07	48
Obr. 28 Výsledky TGA analýzy vzorku K14	49
<u>Obr. 29</u> Difraktogram výchozího ZnO, vzorku K07 a K14 po žihání	50
Obr. 30 SEM snímky vzorků K07 – a) a K14 – b) po žihání	50

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Chemické složení hydrozincitu [15]</i>	<i>23</i>
<i>Tab. 2 Výsledky analýzy BET u žíhaných vzorků</i>	<i>51</i>