

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Univerzitní studijní programy

Nanotechnologie

**Mechanická a mechanochemická deformace
nanokompozitního materiálu ZnO/vermikulit**

Mechanical and mechanochemical deformation of the ZnO/vermiculite
nanocomposite

Autor:

Bc. Ondřej Čech

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.

Ostrava 2020

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Ondřej Čech**

Studijní program: N3942 Nanotechnologie

Studijní obor: 3942T001 Nanotechnologie

Téma: **Mechanická a mechanochemická deformace nanokompozitního materiálu ZnO/vermikulit**
Mechanical and mechanochemical deformation of the ZnO/vermiculite nanocomposite

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Cílem diplomové práce je sledování strukturálních a fázových změn nanokompozitního materiálu oxid zinečnatý/vermikulit vyvolaných mechanickou a mechanochemickou deformací v průběhu planetového kulového mletí.

Teoretická část diplomové práce bude řešena formou literární rešerše na téma: nanokompozitní materiály na bázi oxidu zinečnatého a vermikulitu, mechanochemické procesy přípravy nanostrukturovaných materiálů, strukturální změny během vysokoenergetického mletí nano/materiálů.

V rámci experimentální části práce budou pomocí mechanochemického procesu připraveny nanostrukturované materiály na bázi oxid zinečnatý - vermikulit, které budou dále mechanicky a mechanochemicky zpracovány/deformovány v ochranné atmosféře dusíku. Bude sledována změna tlaku a teploty v průběhu deformace na výsledné fázové, strukturální, povrchové a velikostní změny nanokompozitního materiálu.

Seznam doporučené odborné literatury:

SUSLICK, K.S. Mechanochemistry and sonochemistry: concluding remarks. *Faraday Discuss.* 2014, Vol. 170, p. 411-422. ISSN 1359-6640. DOI: 10.1039/C4FD00148F.

KOCH, C.C. The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review. *Nanostructured Materials.* 1993, Vol. 2, No. 2, p. 109-129. ISSN 09659773. DOI: 10.1016/0965-9773(93)90016-5.

ČECH BARABASZOVÁ, K. and M. VALÁŠKOVÁ. Characterization of vermiculite particles after different milling techniques. *Powder Technology.* 2013, Vol. 239, p. 277-283. ISSN 00325910. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.01.053.

KHATIRKAR, R.K. and B.S. MURTY. Structural changes in iron powder during ball milling. *Materials Chemistry and Physics.* 2010, Vol. 123, No. 1, p. 247-253. ISSN 02540584. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.04.004.

ČECH BARABASZOVÁ, K., G., SIMHA MARTYNKOVÁ and K. ŠULCOVÁ. Mechanical Treated

Vermiculite Particles - Surface and Size Characteristics. Advanced Science Letters. 2016, Vol. 22, No. 3, p. 681-684. ISSN 1936-6612. DOI: 10.1166/asl.2016.6903.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.**

Datum zadání: 02.12.2019

Datum odevzdání: 08.05.2020

prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry

Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium

Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne.....

podpis

Prohlášení o využití výsledků práce

Prohlašuji, že:

- jsem byl seznámen, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“ má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užit (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užit dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užit své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne

..... Ondřej Čech

jméno a příjmení studenta

..... Nádražní 511, Paskov

adresa trvalého pobytu studenta

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Karle Čech Barabaszové Ph.D. za pomoc, věcné připomínky a podnětné odborné rady, které mi poskytla v průběhu zpracování diplomové práce.

Abstrakt

Cílem diplomové práce je sledování změn vyvolaných v nanokompozitním materiálu na bázi oxid zinečnatý – vermikulit, které budou způsobeny mechanickou a mechanochemickou deformací v průběhu planetárního kulového mletí. Nanokompozitní materiály byly podrobeny mletí po dobu 15 a 30 minut při rychlosti 300 otáček za minutu, a to jak v ochranné atmosféře dusíku, tak i v běžné atmosféře. V průběhu mletí byla sledována změna teploty a tlaku a následně byly sledovány velikostní, povrchové, strukturní a fázové změny.

Klíčová slova: degradace, mechanická aktivace, nanokompozitní materiál.

Abstract

The aim of the diploma thesis is to monitor the changes induced in the nanocomposite material based on zinc oxide - vermiculite, which will be caused by mechanical and mechanochemical deformation during planetary ball milling. The nanocomposite materials were grounded for 15 and 30 minutes at 300 rpm in both a protective nitrogen atmosphere and a conventional atmosphere. During grinding, the change in temperature and pressure was monitored, followed by the observing of size, surface, structural and phase changes.

Key words: degradation, mechanical activation, nanocomposite material.

OBSAH

ÚVOD.....	1
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	2
1.1 Mechanochemické procesy a podmínky přípravy nanostrukturovaných materiálů.....	2
1.2 Planetární kulový mlýn.....	2
1.3 Mechanochemická aktivace a degradace materiálů s využitím planetárního mlýnu.....	4
1.4 Mechanochemické reakce v oxidech.....	4
1.5 Syntéza a struktura nanomateriálů připravených mletím.....	6
1.6 Vermikulit a jeho mechanické zpracování.....	9
1.7 Oxid zinečnatý a jeho mechanické zpracování.....	14
1.8 Strukturní změny v dalších materiálech podrobených mletí.....	16
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	22
2.1 Experimentální materiál a vzorky.....	22
2.2 Degradace nanomateriálu.....	24
2.3 Charakterizace nanomateriálů po mechanické degradaci a mechanochemické aktivaci.....	28
2.3.1 Distribuce velikosti částic a velikost částic.....	28
2.3.2 Analýza Zeta potenciálu.....	33
2.3.3 Strukturní a morfologické charakteristiky.....	35
2.3.4 Rentgenová fluorescenční analýza, analýzy celkového uhlíku.....	40
2.3.5 Fázová analýza materiálu.....	43
ZÁVĚR.....	49
LITERATURA.....	51

ÚVOD

Mlýny různých typů lze v dnešní době najít v mnoha laboratořích. Jedná se o cenově dostupná zařízení, která je možno použít k různým činnostem. Zdaleka nejčastěji se mlýny používají k zjemnění struktur a přípravě práškových materiálů definované velikosti, a jejich následnému zpracování.

V rámci zpracovávání materiálů v mlýně může docházet k jejich mechanické aktivaci či mechanické degradaci. Mechanickou aktivací je rozuměno zvýšení reaktivity materiálů a mechanickou degradací změna jeho vlastností (velikostních, strukturních nebo fázových).

Mletí (mechanické zpracování) je jedna z metod, která pomáhá simulovat stabilitu daného materiálu. Mechanická síla simuluje možné síly, které na materiál mohou působit v případě jeho skladování, přepravě či jiném technologickém zpracování a vhodně zvolenými podmínkami lze simulovat chování práškových/částicových materiálů při zabudování do polymerních nebo keramických matric. Jelikož se práškové materiály skladují převážně v zásobnících, které mohou být vysoké i několik metrů, na materiál tak působí velké síly, které by mohly narušit jeho stabilitu (popř. i strukturu), a právě tyto síly lze simulovat pomocí mlecího procesu. Znat stabilitu materiálu, a to, jak se chová po mechanickém zatížení je tedy velmi důležité z hlediska praktického využití.

Cílem diplomové práce je sledování fázových a strukturních změn nanokompozitního materiálu oxid zinečnatý/vermikulit vyvolaných mechanickou a mechanochemickou deformací v průběhu planetového kulového mletí. Dílčím cílem je sledování těchto změn při užití ochranné atmosféry dusíku v průběhu planetového kulového mletí.

1. TEORETICKÁ ČÁST

V rámci teoretické části práce jsou definovány a popsány aspekty mechanochemické syntézy a aktivace, degradace materiálu a syntézy nanostrukturovaných materiálů.

1.1 Mechanochemické procesy a podmínky přípravy nanostrukturovaných materiálů

Mechanochemie se zabývá chemickými transformacemi, které jsou vyvolány mechanickou silou jako např. komprese, stříh, nebo tření. Vedlejší chemické reakce doprovázejí mnoho forem mechanického působení jako třeba broušení či plastickou deformaci. Úmyslné využití mechanické energie však představuje cestu k vytvoření nových materiálů a zlepšení účinnosti některých složitých procesů. [1]

Mechanochemie je již na světě dlouhou dobu a aplikace této metody na materiály má za následky: zahřívání, deformaci krystalů, vznik smykového napětí, transformaci fází, amorfizaci, redukci velikosti krystalitů, agregaci krystalitů, urychlení difuzních procesů, rozrušení chemických vazeb a lokální změnu teploty a tlaku. [2,1]

I přes to, že jsou mechanochemické procesy velmi komplexní a často specifické pro jeden jediný systém, našly své uplatnění v průmyslu. Užívají se například při mletí minerálů, nebo mechanickém legování kovů. Rovněž se začíná s mletím lignocelulózy za účelem přípravy biopaliva. [2]

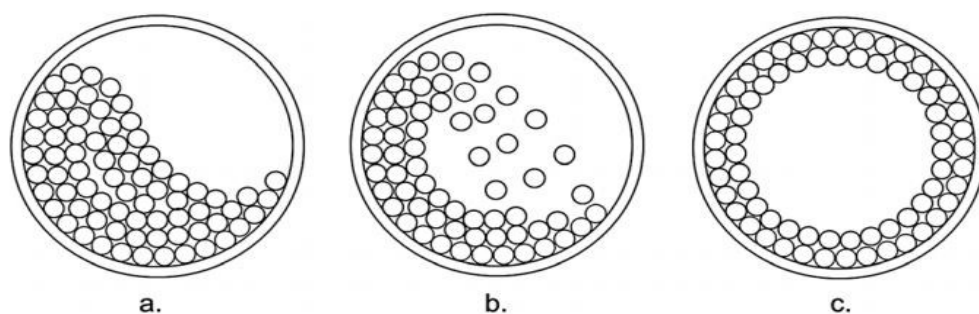
Mechanochemické procesy jsou realizovány využitím kulových mlýnů, a to převážně k syntéze keramických a anorganických materiálů. Rovněž se rozvíjí příprava organických a organometalických materiálů, kdy je v tomto případě mechanochemie označována jako zelená cesta, jelikož nevyužívá, nebo jen velmi málo vedlejších prekurzorů – rozpouštědel. [2]

1.2 Planetární kulový mlýn

Mletí je jedním z nejužívanějších procesů k přípravě materiálů v mnohých průmyslových odvětvích. Patří zde např. chemický průmysl, farmakologický průmysl či strojírenství. Rovněž se jedná o velmi hojnou metodu v laboratořích. V průběhu let bylo vynalezeno mnoho druhů mlýnu, které mohou vyvinout větší či menší energii. V posledních letech roste poptávka po velmi jemně pomletých materiálech, či materiálech, které mají částice v rozměrech nanometrů. K přípravě velmi jemných, nebo

nanometrických materiálů je vhodné využít vysokoenergetické mlýny. Mezi tyto mlýny patří i planetární kulový mlýn. Planetární kulový mlýn dostal svůj název podle způsobu rotace, který vykonává. Mlecí nádoby jsou umístěny v disku. Disk i nádoby rotují kolem svých os, avšak v protipohybu. Mlecími médii jsou zde koule, po kterých nese přívlastek kulový. [3,4]

Planetární kulové mlýny jsou v dnešní době schopny vyvinout velmi vysokou rychlost rotace. To vede ke tvorbě velké stresové energie mlecích kuliček uvnitř nádoby a celkově k velmi účinnému mletí. Pohyb kuliček uvnitř mlecí nádoby je ovlivněn především rychlostí a materiálem nalézajícím se uvnitř. Trajektorie pohybu kuliček se dá shrnout do 3 režimů: kaskádovitý režim (Obr. č.1a), přepadový režim (Obr. č.1b) a valivý (centrifugační) režim (Obr. č.1c). [4]



Obrázek č.1: Režimy pohybů mlecích kuliček. [4]

Každý mlecí proces je však ovlivněn mnoha faktory, a proto je důležité je správně nastavit. Mezi tyto faktory patří např. čas mletí, rychlost mletí, počet mlecích těles, úroveň naplnění mlecí nádoby a mnohé další, které byly popsány v bakalářské práci Vliv podmínek mletí na nanostrukturované materiály (Ondřej Čech, 2018). [4, 5]

Redukce velikosti částic a mechanochemická syntéza v planetárním kulovém mlýnu jsou velmi složité procesy. Jejich úspěch záleží na zpracovávaných materiálech, podmínkách mletí, chemické reakci a požadovaném výsledném produktu. Neexistuje žádné obecné pravidlo pro výběr těch nejlepších podmínek. Jedním z indikátorů, jak nastavit vhodné podmínky je posouzení, jestli je potřeba vysoká stresová energie či proces závisí na celkovém množství dodané energie. Vysoká stresová energie může být dosažena za použití mlecích kuliček s velkým poloměrem, větším množstvím kuliček či větší rychlostí mletí. S ohledem na opotřebovávání mlecích kuliček a mlecí nádoby se však doporučuje používat nižší rychlosti mletí a pouze po dobu potřebnou k dosažení výsledku. [4]

1.3 Mechanochemická aktivace a degradace materiálů s využitím planetárního mlýnu

Mechanochemická aktivace znamená před zpracování materiálu za účelem zvýšení jeho reaktivity, a to pomocí kombinovaného účinku snížené velikosti krystalitů a fyzikálně-chemických změn vyvolaných v objemu i na povrchu zpracovávaného materiálu za pomoci vysokoenergetického mletí. V případě kulového planetárního mlýnu jsou hlavními faktory ovlivňujícími mechanickou aktivaci: rychlost mletí, velikost mlecích těles, poměr hmotností mlecích těles a zpracovávaného materiálu, čas mletí, prostředí ve kterém se mele a rozsah naplnění mlecí nádoby. [6]

Nejdůležitějším faktorem při mechanochemické aktivaci je poměr hmotností mlecích těles ku hmotnosti materiálu. Čím vyšší je tento poměr, tím více kolizí proběhne za jednotku času a je přeneseno více energie na částice materiálu a zmenšení jejich velikosti probíhá rychleji, zatímco při nízkém poměru nedostačuje energie k tomu, aby zmenšování částic probíhalo efektivně. [6,5]

V případě užití surfaktantu k zabránění aglomerace jednotlivých částic během mechanochemické aktivace je důležitý jeho typ, méně pak jeho množství. [6]

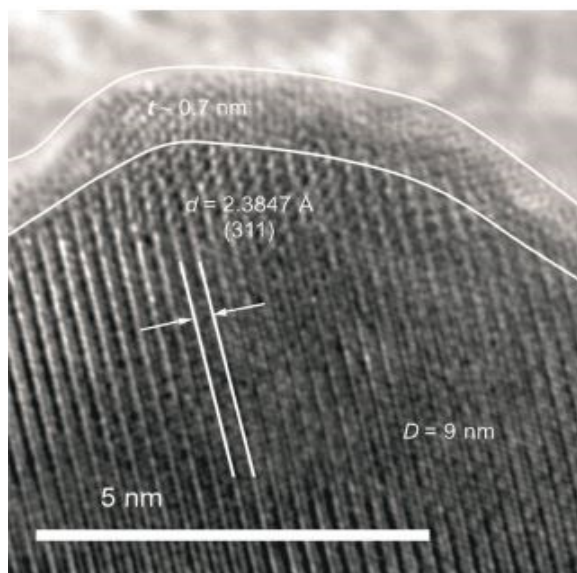
Degradace je změna struktury a vlastností materiálu během jeho používání, skladování či přípravy. Materiál se díky tomu může stát nevhodným pro původní zamýšlenou aplikaci. Degradaci lze rozdělit do čtyř základních skupin, a to podle druhu vnějšího podnětu. Tyto podněty jsou: mechanické zatěžování, chemické zatěžování (koroze), záření a tepelné zatěžování. Za běžných podmínek dochází velmi často ke kombinaci více vnějších vlivů. [7]

Mezi degradaci způsobenou mechanickým zatěžováním patří například deformace, lom, únava či opotřebení. Plastická deformace u materiálů způsobuje změnu tvaru, tudíž i samotná změna tvaru je považována za degradaci materiálu. [7]

1.4 Mechanochemické reakce v oxidech

Vysokoenergetické mletí vede v oxidech k rozličným transformacím a reakcím, mezi které patří např. změna uspořádání atomů a amorfizace (která zahrnuje i amorfizaci povrchu), porušení hranic zrn, polymorfní transformace a další. Rovněž se tvoří množství poruch jako Schottkyho a Frenkelovy vady nebo krystalografické střižné roviny. [8]

Během mletí jsou oxidy vystavovány fragmentaci částic, která je doprovázena zmenšováním velikosti krystalitů až na velikost nanometrů. Tímto způsobem lze připravit mnoho nanokrystalických materiálů, které mají v případě komplexu obsahujícího lithium výrazně zvýšenou iontovou vodivost. Nanostrukturované oxidy a zejména ty připravené mechanochemickým zpracováním mají velký objemový podíl strukturálně neuspořádaných regionů. Je tady tedy možnost vzniku, jakých si core-shell nanočástic (Obr. č.2). [8]



Obrázek č.2: Core-shell nanočástice $\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_4$. [8]

Rovněž bylo zjištěno, že u některých materiálů může v průběhu mletí dojít k transformaci fáze. TiO_2 ve formě anatasu se během vysokoenergetického mletí mění na formu rutilu prostřednictvím fáze TiO_2 -II (vysokotlaký polymorf se strukturou typu α - PbO_2). Na povrchu mechanicky zpevněného anatasového jádra byly nalezeny krystality TiO_2 -II s průměrem 10 nm. Se zvyšujícím se časem mletí se rovněž zvyšovala šířka této TiO_2 -II vrstvy. Mezi další oxidy, u kterých může dojít ke změně fáze patří: Y_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , ZrO_2 . Fázová transformace je zřejmě způsobena vysokou plastickou deformací během mletí a je podpořena lokálním nárůstem teploty. Kombinace vysokého počtu defektů a zvýšené teploty vyvolané nárazem, zvyšuje pohyblivost atomů, a to může způsobit transformaci fáze. [8]

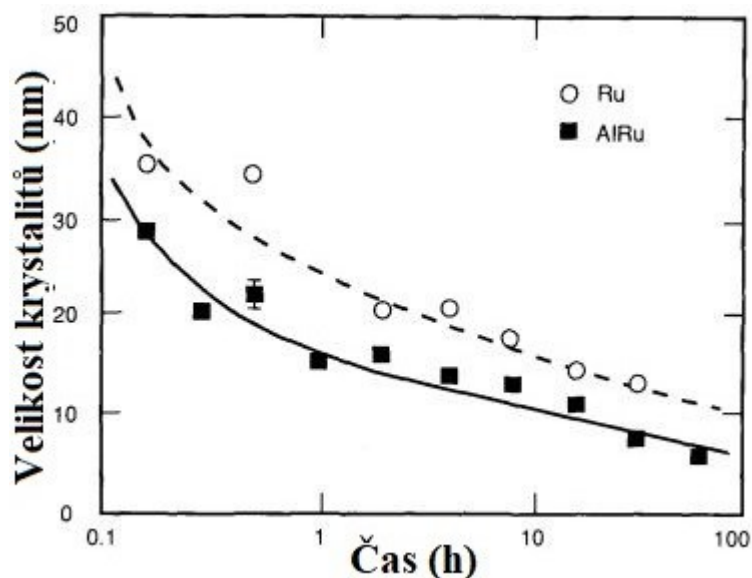
Pomocí mechanochemie lze i přímo oxidy připravit. Na rozdíl od jiných metod k přípravě oxidů se zde ve velkém množství případů již nemusí uplatňovat kalcinace. Jde o velmi jednoduchou metodu, která obsahuje pouze jeden krok a dosahuje velmi dobrých výsledků. Přímou z prekurzorů tak lze ve vysokoenergetickém mlýně připravit oxidy jako jsou třeba Zn_2SnO_4 , Ca_2SnO_4 , Fe_2SiO_4 , BiFeO_3 , nebo ZnO . [8]

1.5 Syntéza a struktura nanomateriálů připravených mletím

Mletí produkuje nanostruktury rozkladem hrubozrnných struktur v důsledku velké plastické deformace. Mletí se uplatňuje hojně k přípravě slitin. Příprava slitin nese název mechanické legování. Během tohoto procesu dochází u mletých materiálů k neustálému svařování za studena a redukci částic, dokud není dosaženo finálního produktu. Původně se mechanické legování používalo především ke zpevnění slitin oxidy, nyní se užívá k přípravě široké škály materiálu, mezi nimiž lze nalézt i materiály metastabilní, amorfní i kvazikrystalické. [9]

Pokud se v mlecí nádobě nachází pouze jeden prášek jde o mechanické mletí. Při tomto procesu se nemění složení materiálů, ale může se změnit jeho struktura. Změna může nastat působením nahromaděním velkého množství defektů, které jsou do materiálů zanášeny skrze velkou plastickou deformaci. [9]

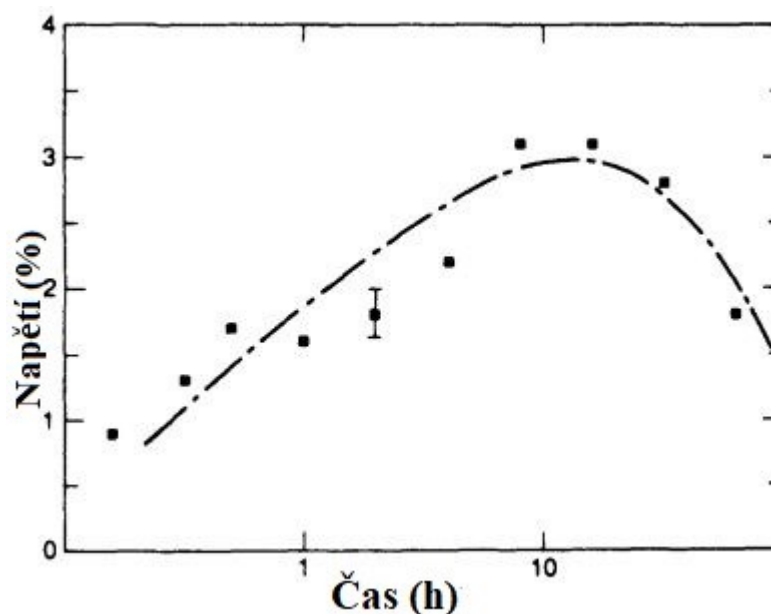
Při mletí materiálu skládajícího se z jedné složky dochází v průběhu procesu ke zmenšování velikosti krystalitů např. u Ru nebo AlRu (Obr. č.3). [9]



Obrázek č.3: Velikost krystalitů v závislosti na čase. [9]

Bylo zjištěno, že v počátcích mletí AlRu se deformace soustřeďuje ve smykových pásích širokých přibližně 0,5 – 1 μm . Uvnitř smykových pásů se nacházejí malá zrna velikosti 8-12 nm s preferovanou orientací. Při delších časech mletí se velikost zrn stabilně snižuje a smykové pásy se spojují. Nízkoúhlé hranice zrn jsou nahrazeny vysokoúhlými hranicemi což naznačuje rotaci zrn. [9]

Při dlouhodobém mletí se rovněž v mřížce hromadí napětí (Obr. č.4). Napětí se v mřížce nehromadí do nekonečna, ale má své maximum. Po tomto maximu dojde k jeho rychlému poklesu. Předpokládá se, že se zde hromadí v důsledku velké koncentrace dislokací v zrnech. Tato hustota dislokací však klesá se zmenšující se velikostí zrna a tím pádem klesá i napětí. [9]



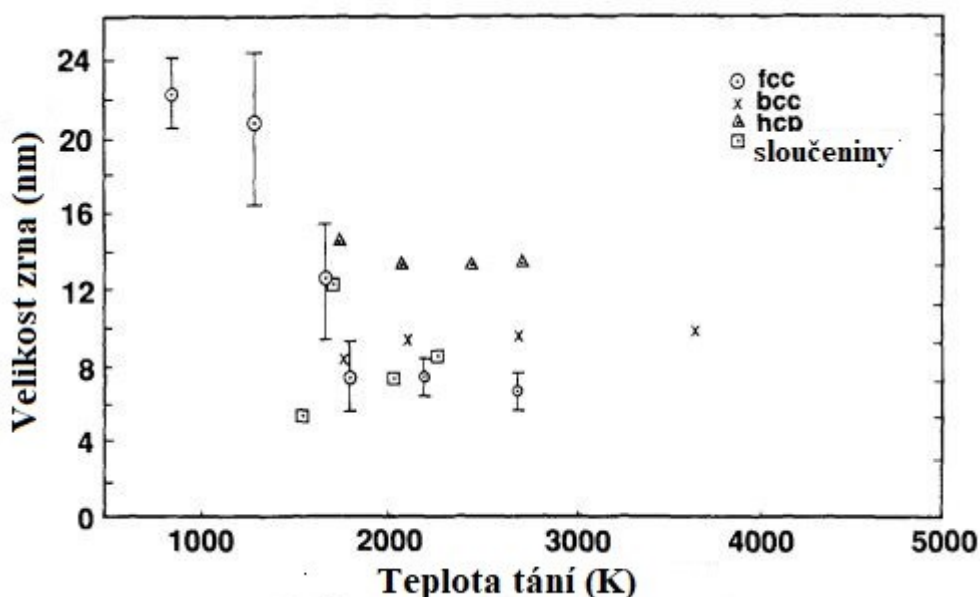
Obrázek č.4: Napětí hromadící se v AlRu při mletí. [9]

Materiály připravené mechanickým mletím mají vyšší hodnotu entalpie a byl zaznamenán i nárůst měrné tepelné kapacity při pokojové teplotě. Uložená entalpie se však chová podobně jako napětí v mřížce. Při dosažení určité velikosti částic začne prudce klesat. Část této entalpie je spotřebovávána na uspořádávání struktury, kam se však ztratí většina z ní nebylo dosud objasněno. [9]

Tvorba nanokrystalické struktury pomocí kulového mlýna je závislá na plastické deformaci. Velikost zrna klesá s rostoucím mlecím časem a zároveň s časem roste napětí v mřížce. Jakmile velikost zrna dosáhne konstantní velikosti další zjemnění již ve stejných podmínkách není možné. [9]

Minimální velikost zrna, které může daný materiál dosáhnout pro kovy s fcc mřížkou závisí na jejich teplotě tání. To však neplatí pro kovy s bcc mřížkou, hpc mřížkou a intermetalické sloučeniny (Obr. č.5). Jednou z možností, jak ovlivnit minimální dosažitelnou velikost je energie mletí. S vyšší energií lze dosáhnout menších částic. Další možností je poměr mlecích médií k mletému materiálu. Při větším poměru lze dosáhnout menších velikostí (5:1–26 ± 2 nm, 10:1–18 ± 1 nm pro niob). Teplota mletí zdá se

ovlivňuje rychlost vývoje nanokrystalické struktury. Z tohoto vyplývá, že minimální dosažitelná velikost nanokrystalického zrna je výsledkem soupeření tvorby deformací a regenerací. [9]



Obrázek č.5: Minimální velikost zrna v závislosti na teplotě tání. [9]

Nanostrukturovaný materiál však může vzniknout i při mechanickém legování např. při mletí Ti a Al prášků. V tomto systému vznikají nanokrystalická zrna o průměru 10–30 nm již v raných fázích mletí. Navíc oproti zpracovávání pouze jediného materiálu, se zde objevují náhodné nanokrystaly. Fáze slitiny, která se vyvíjí z čistých prášků se skládá z nanozrn pravděpodobně v důsledku nukleace a pomalého růstu ke kterému dochází za relativně nízkých teplot (100–200 °C) během mletí. Z tohoto plyne, že lze vytvořit nanostrukturovaný materiál jak mechanickým mletím, tak mechanickým legováním s tím, že mechanismus tvorby může být mírně odlišný. [9]

Slitiny vytvořené mechanickým legováním se navíc vyznačují zvýšenou rovnovážnou rozpustností. Rozpustnost pevného roztoku Fe v Al, nebo Al v Fe je velmi nízká při pokojové teplotě. Při mletí systému bohatého na hliník s železem, hliník redukuje velikost částic železa na přibližně 10 nm a sama hliníková matrice se stává nanokrystalickou z pohledu velikosti zrn, které ji tvoří. Při obsahu železa 17–33 at.% se v mechanicky legovaných slitinách vytvořila amorfní fáze a zvýšila se rozpustnost pevného roztoku železa v hliníku na 10 at.%. Zvýšená rozpustnost pevného roztoku se objevuje i v systémech Ni-W, Ti-Mg, Cu-Hg, Fe-Cu a dalších. [9]

Mechanickým legováním lze připravit i intermetalické sloučeniny. Patří zde např.

Al_3Zr , Al_3Ti , Al_5XZr_2 ($\text{X} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$), Cr_2Nb , CrB a spousty dalších. [9]

Nanokrystalickou strukturu lze však podle některých autorů získat u intermetalických i všech ostatních materiálů, pokud jsou vystavené správné době mletí v kulovém mlýně. [9]

Výsledkem kulového mletí je prášek, s obvyklým průměrem částic v μm s nanokrystalickou strukturou. Pro aplikace v průmyslu je většinou nutné tento prášek konsolidovat do požadovaného tvaru termomechanickými procesy. Proto je velmi důležitá tepelná stabilita nanostrukturovaného prášku. Některé materiály připravené mechanickým legováním mají velmi slibnou tepelnou stabilitu, která je zřejmě zapříčiněna chemií hranic zrn. Ve slitině $\text{Nb}_{100-x}\text{Cu}_x$ ($0 \leq x \leq 30$) byl zřejmě růst zrna ovlivněn segregací a rozpuštěním Cu na hranicích zrn Nb. Pokud jsou hranice zrn nasyceny Cu, zrna i jejich hranice přejdou do metastabilního rovnovážného stavu a růst zrna se zastaví. K dalšímu růstu dochází až ve chvíli, kdy jsou z hranic odstraněny atomy Cu nukleací a začne se tvořit čistá fáze Cu. Nebyl zaznamenán žádný růst zrn pro slitinu $\text{Nb}_{90}\text{Cu}_{10}$ pro teploty do $550\text{ }^\circ\text{C}$. Dokonce i po 24 h na teplotě $675\text{ }^\circ\text{C}$ byla velikost zrn pouze 40 nm. Dalšími materiály jsou například Ti – 10 at.% Cu (žádný růst zrn do $400\text{ }^\circ\text{C}$), nebo Fe-Ti (žádný růst zrn do $600\text{ }^\circ\text{C}$). Dalším způsobem zabránění růstu zrna při zvyšující se teplotě mohou být velmi jemné rozptýlené částice. Tento princip se projevuje například v disperzně zpevněném hliníku, připraveném kryo-mletím. Tento materiál byl připraven mletím kaše z hliníkového prášku a Al_2O_3 v kryomlýnu. Po tepelném vytvrzení byla velikost zrn 50–300 nm. Velikost zrn zůstala stabilní i po dlouhém žhání za vysokých teplot a materiál si udržel vysokou pevnost i při teplotě $450\text{ }^\circ\text{C}$. [9]

1.6 Vermikulit a jeho mechanické zpracování

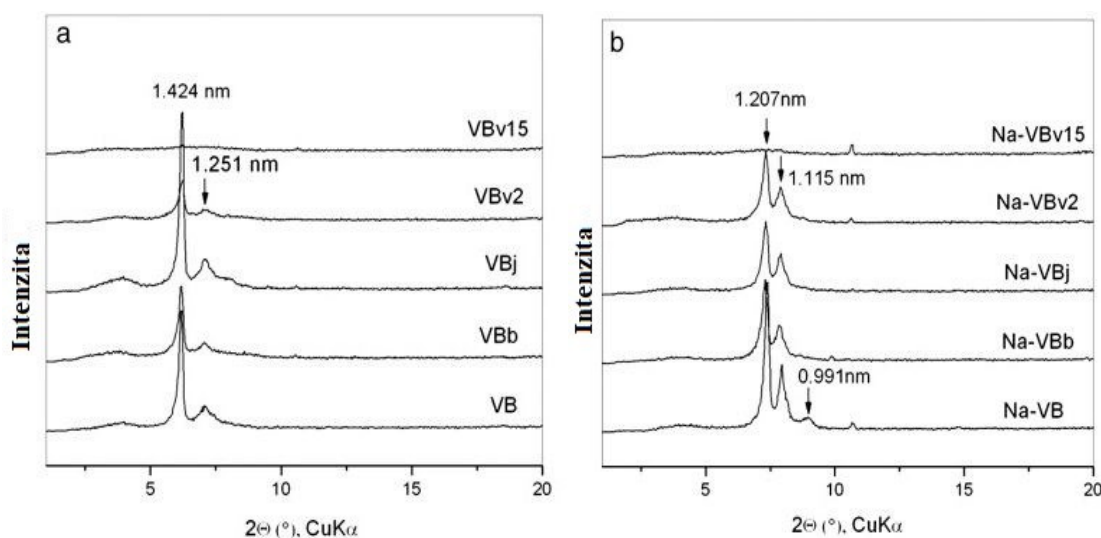
Vermikulit je přírodní jílový minerál nacházející se převážně v Jižní Africe, Spojených státech Amerických, Brazílii a Číně. Těžba však probíhá i na našem území. Vermikulit se řadí mezi 2:1 vrstevnaté silikáty kdy je jedna vrstva oktaedrů uložena mezi dvěma vrstvami tetraedrů. Centrální atomy tetraedrů a oktaedrů mohou být substituovány atomy jinými, čímž na vrstvě vzniká negativní náboj. Tento náboj je kompenzován hydratovanými mezivrstevními kationty. Mezivrstevní kationty se dají u vermikulitu poměrně snadno vyměnit za jiné. Tato schopnost se nazývá iontově výměnná kapacita (CEC) a u vermikulitu se pohybuje v rozsahu 130–210 meq/100 g. [10] Vermikulit lze nechat velmi snadno expandovat o více než 20násobek původní velikosti. Toho lze dosáhnout tepelnou úpravou, mikrovlnami, expanzí peroxidem vodíku a dalšími metodami.

Kromě těchto metod lze použít různé surfaktanty, které dokáží vermikulit exfoliovat. [10]

Některé další vlastnosti a struktura byly již popsány dříve v bakalářské práci [5] předcházející této diplomové práci.

Vlastnosti a užití vermikulitu pro nanokompozity vychází ze způsobu přípravy vermikulitových částic. Rovněž závisí na modifikaci těchto částic kyselinami nebo solemi a celkově na aktivaci povrchu a mezivrstev. Aktivace ovlivňuje strukturu, morfologii částic a rovněž přispívá k tvorbě velkého specifického povrchu a porozitě. [11]

Vermikulit lze mechanicky zpracovávat v mnoha typech mlýnů, nebo pomocí ultrazvuku, a proto se jednotlivé výsledné produkty mohou lišit. [11]



Obrázek č.6: Difrakční záznamy vermikulitu po různých mlecích procesech. [11]

Na obrázku č.6 jsou vidět difrakční záznamy vermikulitu po různých mlecích technikách. Vzorky byly mlety na kulovém mlýně (VB), planetárním kulovém mlýně (VBb), v tryskovém mlýně (VBj) a v mlýně vibračním (VBv) při různých časech. Bazální reflexe těchto vzorků má přibližně stejnou intenzitu, a vrstevnatá struktura byla zachována téměř pro všechny vzorky kromě vzorku VBv15, u kterého došlo ke zničení vrstevnaté struktury. Je zde vidět přítomnost vody v mezivrstev, čemuž odpovídá meziovinná vzdálenost 1,424 nm. Na obrázku 6b lze vidět monoionní formy, kdy všechny mezivrstevní kationty byly vyměněny za Na. Výsledky jsou téměř totožné. Na-vermikulit však obsahuje v mezivrstev méně vody což se odráží na meziovinné vzdálenosti. [11]

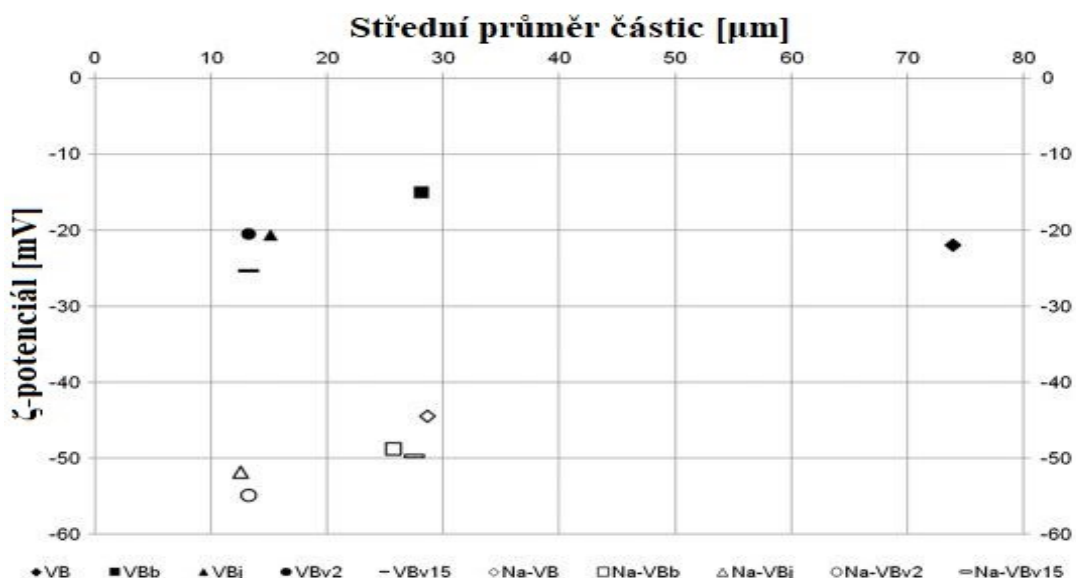
S velmi podobnými difrakčními záznamy se setkáme i v případě vermikulitu podrobeného ultrazvukovému zpracování. I zde dochází k rozšiřování píků což je

přisuzováno zmenšující se velikostí částic. Mechanické zpracování vermikulitu způsobuje jeho delaminaci či exfoliaci. Tuto skutečnost lze zjistit změřením tloušťky částic. Autoři článku [12] podrobili vermikulit s původní tloušťkou částic 11 nm ultrazvukovému zpracování ve vodě a výsledkem byly částice s tloušťkou 4,9 nm.

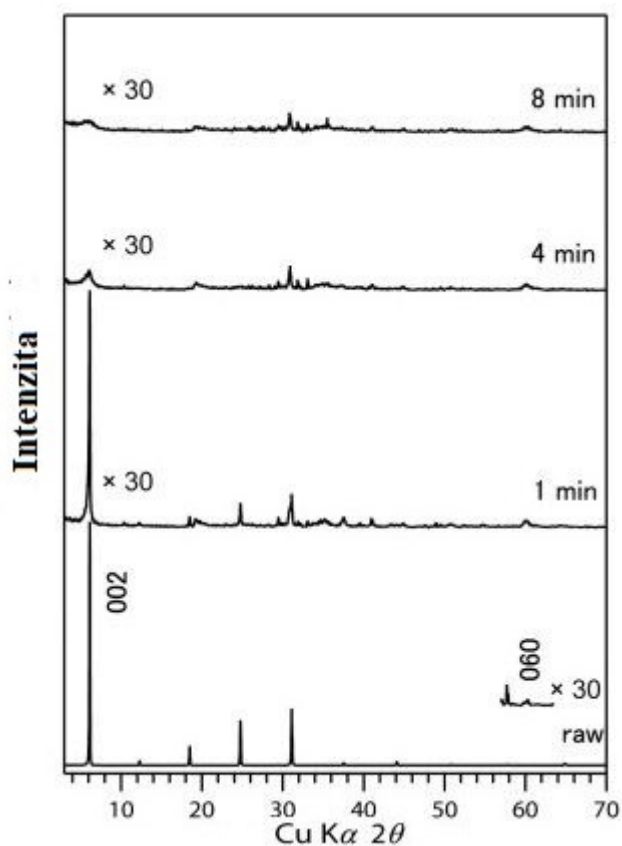
Přírodní vermikulit obsahuje částice nepravidelných tvarů, které jsou složeny z vrstev a tyto částice mají různé velikosti a tloušťky. Mechanickým zpracováním v mlýnu dochází ke zmenšování částic a změně tvaru. Velikost částic se stává homogennější, ale nevýhodou je aglomerace malých částic. Větší částice zůstávají zpravidla od sebe odděleny. Vermikulitové částice svůj tvar po působení mletí příliš nemění. Stále zůstávají nepravidelných tvarů, avšak mění se jejich okraje, které se zaoblují a zvlňují. Jejich povrch se může stát hladším. [11]

Naproti tomu u vermikulitu podrobeného ultrazvukovému zpracování nedochází k žádné změně tvaru, ani okrajů. Po ultrazvukovém zpracování však dochází k jasnému oddělení vrstev. To je způsobeno podstatou této metody, kdy, pokud proces provádíme např. ve vodě, vytvořené kavity, které se tvoří i mezivrství přeměňují vodu uchycenou v mezivrství na páru a tím oddělují vrstvy od sebe. [12] Ph přírodního nezpracovaného vermikulitu se pohybuje okolo 9. Při zpracovávání v mlýnu se hodnota pH pohybovala v rozmezí 9,05-9,54 ([11]) a při zpracování za pomoci ultrazvuku ve vodě se hodnota pohybovala v rozmezí od 9,00-9,60 ([12]). Při obou metodách došlo k mírnému nárůstu pH a to s rostoucím časem zpracování.

ζ -potenciál jednotlivých vermikulitů se do značné míry odvíjí od kationtu který převládá v mezivrství. Pro přírodní (hlavním kationtem v mezivrství je Mg) zpracovaný vermikulit mletím je to rozsah od -15,1 mV do -25,4 mV. Pro sodnou formu -44,5 mV až -55,0 mV. ζ -potenciál vermikulitu podrobeného ultrazvukovému zpracování v H_2O_2 dosahuje po 5 hodinách na hodnotu -227 mV oproti -40 mV před zpracováním. Tento vysoký nárůst může být způsoben uvolněním hydroxidových aniontů z mezivrství. Vzorky s malou velikostí částic a homogenním rozložením velikosti částic vykazují nízké hodnoty ζ -potenciálu (Obr. č.7). [11,12]



Obrázek č.7: ζ-potenciál a střední průměr částic. [11]



Obrázek č.8: Difrakční záznam vermikulitu podrobeného vibračnímu mletí. [13]

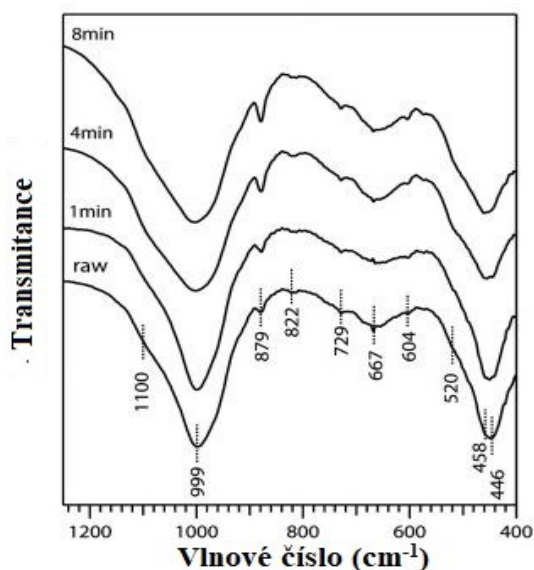
Na obrázku č.8 jsou vidět difrakční záznamy vermikulitu, který byl podroben vibračnímu mletí po dobu 1,4 a 8 minut. Lze pozorovat, že bazální linie se se zvyšujícím se časem mletí stává méně intenzivní a rozšiřuje se. Po 8 minutách je již velmi málo intenzivní a dosti široká. Při ještě delší době by zřejmě došlo k jejímu úplnému vymizení a tím k zániku vrstevnaté struktury. Tento výsledek odpovídá výsledku, který byl dosažen u

vzorku VBv15 a Na-VBv15 v článku [11]. [13]

Částice přírodního vermikulitu i v případě článku [13] vypadaly jako destičky s velikostí 8–200 μm . Po vibračním mletí došlo u všech vzorků k redukci velikosti částic. Částice ztratily svůj destičkovitý tvar a začaly tvořit více kulaté částice s drsnějším povrchem. I tento poznatek je v souladu s předchozími zjištěními.

Se zmenšující se velikostí částic roste rovněž i specifický povrch. V tomto případě měl přírodní vermikulit specifický povrch 12,3 m^2/g . Zpracované vzorky vykazovaly ohromný nárůst. Už po jedné minutě mletí byl povrch 3x větší a to 39,3 m^2/g , po 4 minutách 70,3 m^2/g a po osmi minutách 111,0 m^2/g . Specifický povrch roste rovněž po ultrazvukovém zpracování. U obou metod (mletí a ultrazvukové zpracování) je však potřeba nepřekročit dobu zpracování. V takovémto případě dochází k aglomeraci částic a ke snížení specifického povrchu. [12,13]

Ultrazvukové zpracování nemění tvar vermikulitových částic ani jejich strukturu. Nárůst specifického povrchu je tak způsoben převážně redukcí velikosti částic. Naproti tomu mletí tvar částic ovlivňuje a je schopno úplně rozrušit strukturu. Při mletí dochází k různému ohýbání, skládání a klouzání jednotlivých vermikulitových vrstev, a tak se vytváří více trhlin, které přispívají k hodnotě specifického povrchu. Výsledkem poté je, že mletý vermikulit s většími částicemi má přibližně stejný specifický povrch jako vermikulit podrobený ultrazvukovému zpracování s mnohem menšími částicemi. [14]



Obrázek č.9: FTIR spektra přírodního a mechanicky zpracovaného vermikulitu. [13]

Na obrázku č.9 je vidět FTIR spektrum. Všechny 4 spektra jsou si velice podobná a liší

se pouze intenzitami některých píků. Jedním z píků s rozdílnou intenzitou je pík při 604 cm^{-1} . Tento pík náleží vnitřním a povrchovým vibračním OH skupin. Tento pík zvětšuje svou intenzitu s rostoucím časem mletí, to naznačuje zvýšený nárůst hydroxylových skupin na povrchu. Během mletí dochází k narušování vazeb v tetraedrických a oktaedrické vrstvě, a to vytváří nové povrchové OH skupiny. Pík při 999 cm^{-1} patří napínání vazby Si-O ve vrstvě. Se zvyšujícím se mlecím časem se posouvá k vyšším energiím. Tento pík je doprovázen pásem 1100 cm^{-1} . Tento také roste se zvyšujícím se časem mletí a patří vibraci Si-O vazby v amorfním SiO_2 . Mezi pásy, které nebyly ovlivněny vůbec patří $822, 729, 667\text{ cm}^{-1}$. [13]

1.7 Oxid zinečnatý a jeho mechanické zpracování

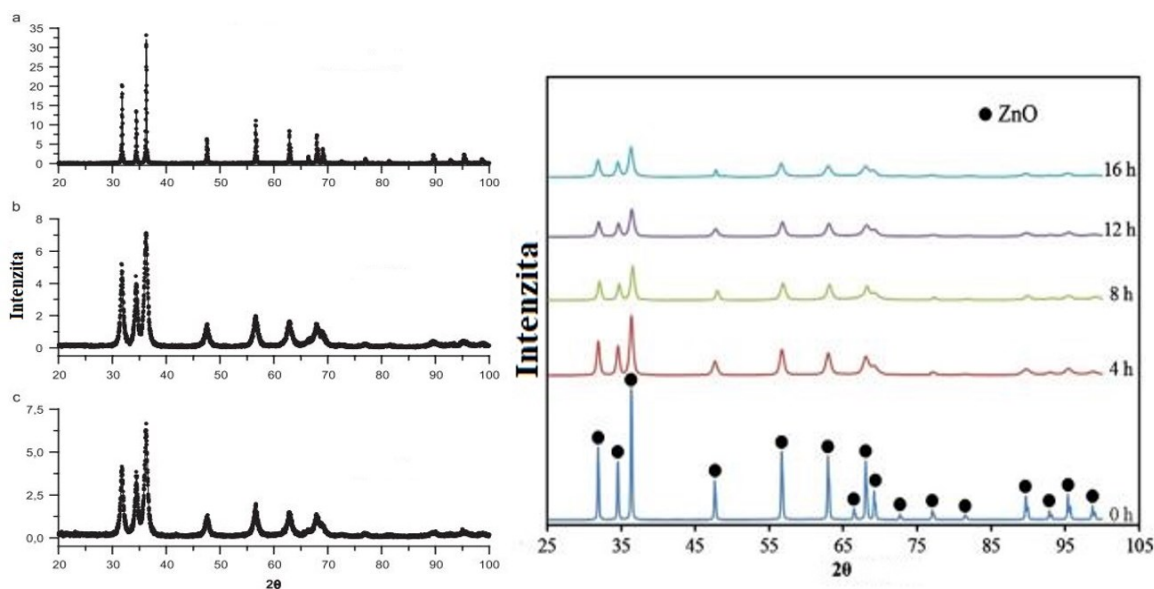
Nanočástice oxidu zinečnatého, nebo samotného zinku jsou velmi slibnými materiály. Zinek je poměrně reaktivní prvek a zároveň je redukčním činidlem. Může se snadno oxidovat a vytvářet tak oxid zinečnatý což je velmi nápomocné při přípravě nanočástic ZnO. ZnO v sobě kombinuje unikátní optické a chemické vlastnosti, dále se vyznačuje elektrickou vodivostí a piezoelektrickými vlastnostmi. Nanočástice ZnO mohou být připraveny různými metodami a v široké škále tvarů. Využívají se například v elektronických a optických zařízeních, k úschově energie či jako nanosenzory. Optické vlastnosti nanomateriálů na bázi ZnO se dají upravit vhodnými prvky a tyto materiály jsou pak používány pro biologické zobrazování. Rovněž se jedná i pro vhodný materiál k dopravě léků či genů. [15]

Díky svým dobrým vlastnostem se silně rozvíjí i využití nanočástic ZnO v medicíně, kde jde zejména o jeho antimikrobiální, antimykotické a protinádorové účinky. Nanočástice ZnO ovlivňují velké množství gram-pozitivních i gram-negativních bakterií, čehož lze využít v obalech potravin a zemědělství. Nanočástice ZnO jsou bohužel cytotoxické a genotoxické pro různé typy lidských buněk, což zřejmě ovlivní jejich využití v medicíně. Jsou zde ovšem i zprávy, že působí proti nádorům a mají tak potenciál stát se protinádorovou látkou. Nicméně je nutné celkově pochopit mechanismus působení ZnO nanočástic na buňky [15].

K získání vysoce kvalitního prášku ZnO s homogenní velikostí částic a speciální morfologií se užívají různé techniky jako například srážení a sol-gel. Mletí se ukázalo jako velmi dobrá metoda pro získání nanokrystalických prášků s možností výroby velkého množství. Díky existenci různých typů mlýnů se však mohou výsledné produkty od sebe

lišit. [16, 17]

Na obrázku č.10 lze vidět difrakční záznamy ZnO podrobené mletí ve dvou odlišných mlýnech. Záznam vlevo patří vzorkům zpracovaným v oscilačním mlýně (a-původní nezpracovaný vzorek, b-vzorek zpracovávaný 1 hodinu a c-vzorek zpracovávaný 5 hodin). Záznam vpravo patří materiálu zpracovanému v planetárním kulovém mlýně. Z difrakčních záznamů bylo zjištěno, že ZnO vykazuje v obou případech hexagonální strukturu, z čehož lze soudit, že během mletí nedochází k fázovým změnám. Se zvyšující se dobou mletí se píky rozšiřují a není pozorována žádná výrazná změna v mřížkových parametrech bez ohledu na užitý mlýn. Rozšíření píky je způsobeno zmenšující se velikostí částic, zrn a mírným vnitřním pnutím, které je způsobeno mechanickými deformacemi. [16,18]



Obrázek č.10: Difrakční záznamy ZnO podrobeného mletí v oscilačním mlýně (vlevo) [16] a podrobeného mletí v planetárním kulovém mlýně (vpravo).[18]

K největší redukci velikosti zrn dochází během počátků mletí. Při mletí přesahujícím 8 hodin velikost zrn neklesá a drží se na přibližně stejné hodnotě. Téměř stejného výsledku, jako v těchto dvou případech dosáhli autoři článku [17], kdy ještě navíc zjistili, že se zmenšující se velikostí částic roste mřížkový parametr c . Hodnota mřížkového parametru c roste exponenciálně a je funkcí mlecího času (velikosti částic). [16,17,18]

Vstupní materiály obsahují většinou částice s širokou velikostní distribucí. Mechanickým zpracováním se však jejich velikost homogenizuje a lze dosáhnout na velikost částic v nanometrech. Autoři článku [16] po 5 hodinách mletí získali částice s průměrnou

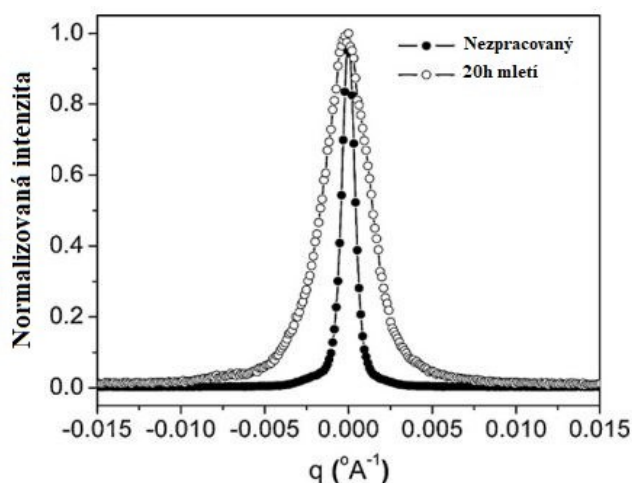
velikostí pod 17 nm. V článku [17] se autoři po 50 hodinách mletí dostali na průměrnou velikost částic 22 nm a v článku [18] dosáhli velikosti 60 nm po 16 hodinách mletí. Tvary částic jsou u většiny vstupních materiálů různé. S postupným mletím a zmenšováním částic se stávají kulatější a je možno dosáhnout částic téměř sférických. [16,17,18]

Nanokrystalické ZnO připravené mletím vykazuje i změnu optických vlastností. Při excitaci neupraveného materiálu světlem o vlnové délce 325 nm emituje vzorek světlo o vlnové délce 384 nm a poté ještě širší emisní pásmo 420–600 nm (s maximem při 440 nm). Po úpravě mletím klesá intenzita emitovaného světla o vlnové délce 384 nm a objevuje se nové emisní pásmo o vlnové délce 365 nm. Intenzita tohoto nového pásu roste se zmenšující se velikostí částic. Pás 420-600 nm posunuje své maximum k vyšším vlnovým délkám s delší dobou mletí. Tento posun vede ke změně barvy vzorku, kdy původní neupravený vzorek je bílý a vzorek po 50 hodinách mletí je nazelenalý. Vznik tohoto širokého emisního pásu je připisován kyslíkovým vakancím, nebo intersticiálním atomům zinku. [17]

1.8. Strukturní změny v dalších materiálech podrobených mletí

Nanokrystalické materiály v sobě spojují velmi dobré fyzikální a mechanické vlastnosti, díky přítomnosti velkého množství atomů na hranicích zrn. Jedním z mnoha nanokrystalických materiálů, které mohou být připraveny mletím je železo.

Rentgenová difrakce zpracovaného vzorku železa odhalila rozšiřující se pík, který se rozšiřuje s delším časem mletí, jak je možno vidět na obrázku č.11. [19]



Obrázek č.11: Difrakční záznam roviny (1 1 0) železa před a po mletí. [19]

q na obrázku č.11 je definováno jako $q = \frac{2}{\lambda} (\sin \theta - \sin \theta_0)$ (1), kde θ je difrakční úhel

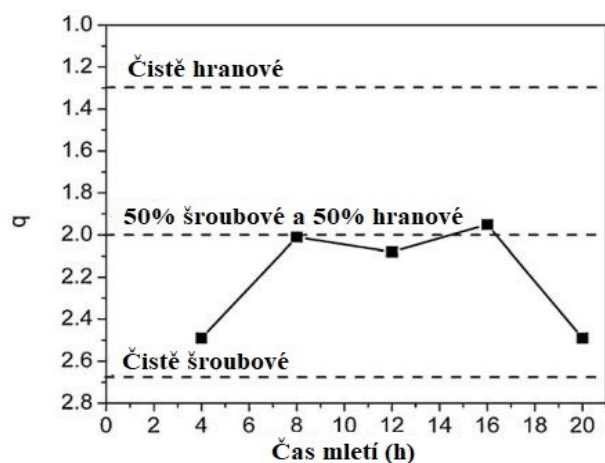
a θ_0 je Braggův úhel. Rozšíření píku může být způsobeno zmenšením krystalitů a vzniklými defekty během mlecího procesu. Síla působící na částice během mletí je plasticky deformuje, což vede k nárůstu jejich tvrdosti a následnému roztržení struktury. To má za následek redukci velikosti částic i krystalitů a vyšší hustotu poruch (převážně dislokací) [19], stejného výsledku bylo dosaženo i v případě pokusu provedeného D. Martínězem-Blancem a kolektivem [20], kdy s rostoucím časem mletí pík odpovídající rovině (1 0 0) ztrácel svou intenzitu a výrazně se rozšiřoval. Při mletí čistého Fe prášku v přítomnosti vzduchu se ve výsledném materiálu objevují různé oxidy jako třeba magnetit (Fe_3O_4), nebo maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Tyto oxidy jsou těžko rozeznatelné za pomoci rentgenové difrakční analýzy vzhledem k velkému rozšíření píku čistého železa. [20]

Během mletí narůstá i mřížkový parametr a . Tento nárůst může být způsoben zvýšením hustoty defektů a zvýšením povrchové energie krystalu v důsledku zmenšení jeho velikosti což vede k expanzi mřížky. [19]

Analýzou difrakčních dat za pomoci různých teoretických funkcí a modelů může být odhalena povaha dislokací (hranová či šroubová) a také jejich hustota. Mezi tyto modely a funkce patří například Williamson-Hall technika (WH), modifikovaná WH technika (MWH) či metoda hybnosti/rozptylu. [19]

Pomocí metody WH, která umožňuje odhad kvalitativních informací, co se týče velikosti a mikropnutí ve vzorku, bylo zjištěno že rozšiřování píku během mletí není monotónní funkce difrakčního úhlu což indikuje anizotropii. Anizotropické rozšiřování píků bylo zjištěno za pomoci stejné metody i autory článku [20]. K největšímu rozšíření píků dochází pro roviny (2 0 0) a (3 1 0). Tato skutečnost by mohla být způsobena rozdílnými moduly pružnosti v jednotlivých krystalografických směrech. Tato elastická anizotropie vede k anizotropii pnutí (dislokační model anizotropie pnutí). [19]

Modifikovaná WH předpokládá, že rozšíření píku je způsobeno pouze dislokacemi. Lze tak vypočítat teoretickou hodnotu q , jedná se o parametr závislý na elastickém modelu a charakteru dislokací v krystalu. Vypočítané teoretické hodnoty pak lze porovnat s hodnotami změřenými. Pro hranové dislokace bylo q stanoveno na 1,28 a pro šroubové na 2,67. [19]



Obrázek č.12: Povaha dislokací v závislosti na čase mletí. [19]

Z obrázku č.12 je vidět, že z počátku mletí železného prášku jsou dislokace převážně šroubové. Během mletí však vzrůstá počet hranových až při 8 hodinách mletí je ve vzorku 50 % šroubových a 50 % hranových dislokací. Tento stav přetrvává do 16 hodin mletí, kdy po této době opět začínají převládat šroubové dislokace. [19]

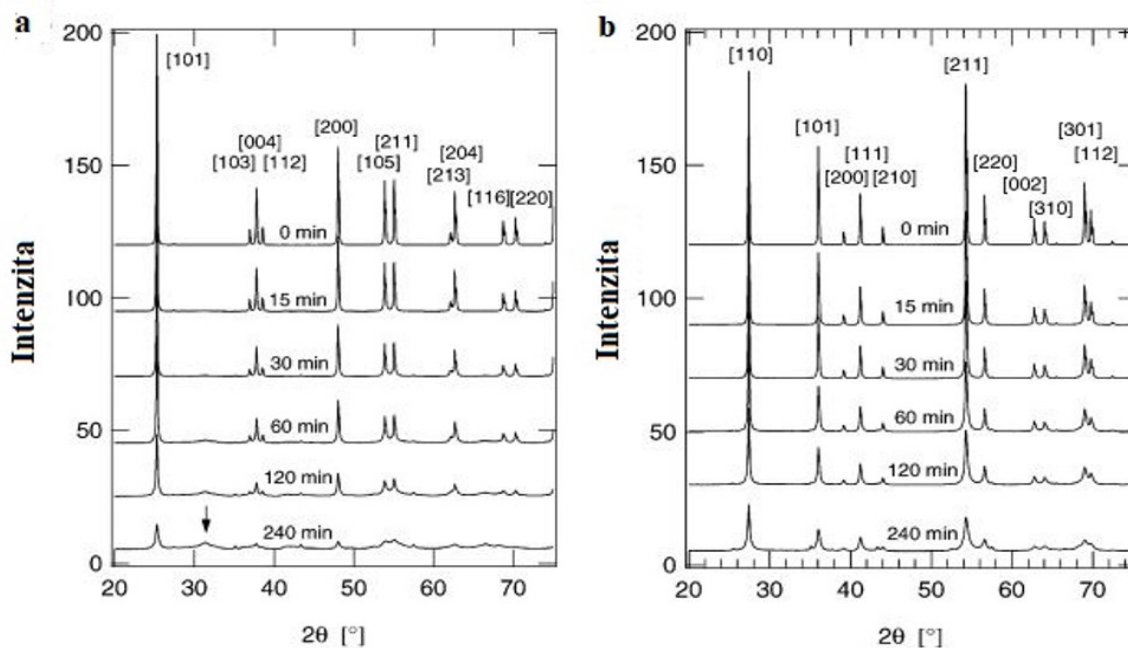
Pomocí metody hybnosti/rozptylu lze zjistit hustotu dislokací a lze rovněž určit, jestli je rozšíření píku způsobeno zmenšující se velikostí částic/krytalitů, pnutím, nebo kombinací obou těchto faktorů. Aplikací této metody na železný prášek před a po zpracování za různých časů bylo zjištěno, že na rozšíření píku se podílí jak změna velikosti, tak pnutí. Dále byla vypočtena hustota dislokací. Pro materiál zpracovávaný po dobu 4 hodin byla hustota dislokací $1,7 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$. Hustota dislokací se s rostoucím časem zvětšuje až na hodnotu $3,6 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$. Velikost krystalitů má naproti tomuto opačný charakter. Po 4 hodinách mletí byla velikost krystalitů 532,74 nm a s rostoucím časem zpracování klesala, až na hodnotu 270,18 nm pro 20 hodin mletí. [19]

Materiál podrobený vysoké plastické deformaci v sobě uchovává energii, kterou za příznivých podmínek využije ke své rekrytalizaci a regeneraci. Tato energie se dá zjistit pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie. [19]

Z článků [19] a [20] vyplývá, že k nejpodstatnější redukci velikosti částic a krystalitů dochází během prvních 16 hodin mletí. Naproti tomu roste mřížkový parametr a a zvyšuje se pnutí v mřížce.

Dalším v dnešní době významným materiálem je TiO_2 . Jedná se o fotovodivý materiál, který může být použit při heterogenní katalýze, rovněž se využívá v lékařství a kosmetice. TiO_2 ve formě nanostrukturovaného prášku může výrazně zlepšit některé jeho vlastnosti.

Metodou pro přípravu takového materiálu může být například vysokoenergetické mletí.

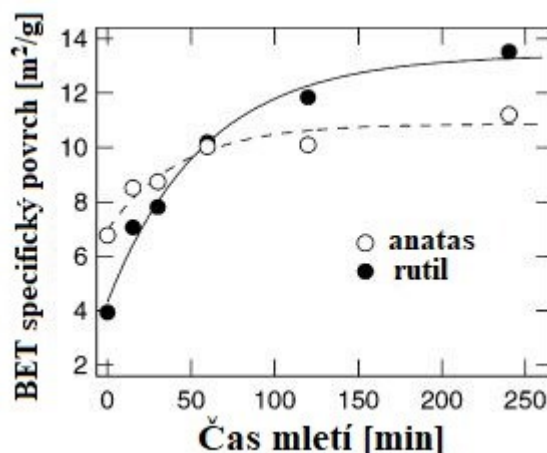


Obrázek č.13: Difrakční záznamy anatasu (a) a rutilu (b) po různých dobách mletí. [21]

Na obrázku č.13 jsou zaznamenány difrakční záznamy TiO₂ pro fázi anatasu a rutilu pro různé časy mletí pomocí vibračního mlýnu. Obě dvě fáze vykazují stejné chování – s delším časem mletí se jednotlivé píky stávají širšími. Menší špička na obrázku a, patří vysokotlaké fázi TiO₂ se strukturou typu α-PbO₂. Jelikož je její pík daleko širší než ostatní anatasové píky, lze soudit, že tato fáze se vytvořila na povrchu anatasových částic což vede ke tvorbě tenké krycí vrstvy. Pomocí délky mletí lze ovlivnit velikost krystalitů. V tomto případě se velikost krystalitů změnila z několika μm na průměrnou velikost 20 nm. [21]

Redukce velikosti krystalitů by měla být doprovázena nárůstem specifického povrchu. Z obrázku č.14 je vidět, že specifický povrch roste s delší dobou mletí. I přes to je však nárůst specifického povrchu mnohem menší než pokles velikosti krystalitů (přibližně o 3 řády). Tento nepoměr je přičítán tvorbě aglomerátů během mletí. [21, 22]

Pomocí paramagnetické rezonanční spektroskopie byla zkoumána tvorba iontů Ti₃⁺ během mletí. Ty se začínají tvořit již po 15 minutách mletí. Tyto ionty společně se zmenšující se velikostí krystalitů a rostoucím povrchem zvyšují rychlosti reakcí v počátečních fázích. To napovídá, že povrch je kvalitativně vylepšen – mechanicky aktivován. [21]

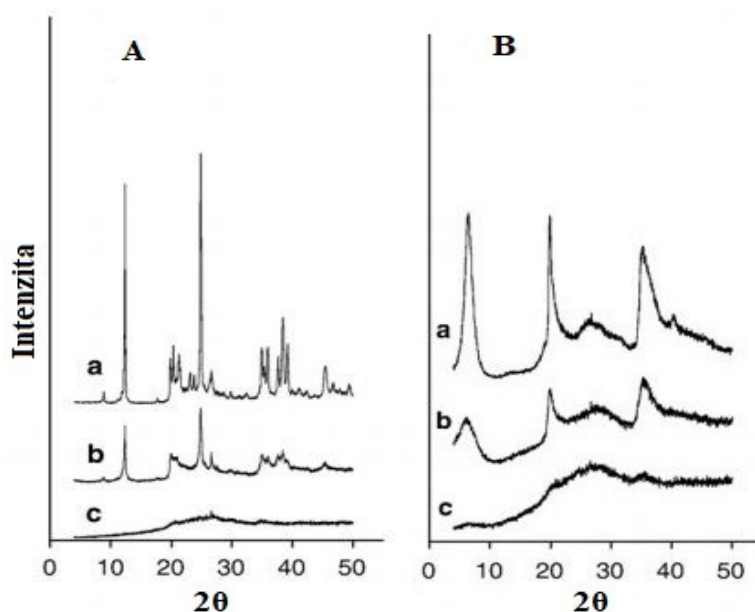


Obrázek č.14: Specifický povrch anatasu a rutilu v závislosti na čase mletí. [21]

Při mletí anatasu však za některých podmínek může dojít k jeho transformaci na rutil. Na rutil se transformuje prostřednictvím přechodné fáze TiO_2 II. Důležitým parametrem je v tomto případě poměr hmotnosti zpracovávaného materiálu a mlecích těles. Tento poměr ovlivňuje rychlost tvorby přechodové fáze. V článku [22] pracovali s poměry 1:40, 1:30 a 1:20. Při poměru 1:40 stačilo pouze 15 minut k dosažení maximálního možného objemu fáze TiO_2 II, zatímco při poměru 1:20 bylo potřeba 45 minut. Z tohoto pozorování se dá usoudit, že proto v článku [21] nedošlo při mletí anatasu k tvorbě TiO_2 II, protože pracovali s poměrem 1:2. K transformaci by možná došlo (jelikož po 4 hodinách se vytvořila nová fáze) pokud by mletí probíhalo po delší dobu.

Kromě vermikulitu se běžně využívají i další jílové minerály, a to zejména kaolinit a montmorilonit. Mnoho aplikací jílových minerálů závisí na velikosti jejich částic a vlastnostech povrchu. Velmi často se využívají i jako komponenty do kompozitních materiálů. K úpravě velikosti částic, strukturním změnám a optimalizaci dalších vlastností lze u jílových minerálů využít vysokoenergetické mletí.

Během mlecího procesu dochází k poměrně rychlým strukturním změnám a ztrátě krystalické fáze. Toto je viditelné na obrázku č.15. Rovněž dochází k rozšiřování píků, které je spojeno s redukcí velikostí částic. 256 minut mletí proměnilo kaolinit i montmorilonit v amorfni materiály. [23]



Obrázek č.15: Difrakční záznam kaolinitu (A) a montmorillonitu (B) podrobeného mletí po 0 (a), 16 (b) a 256 (c) minut. [23]

Nezpracovaný kaolinit měl částice ve tvaru destiček. 16 minutové mletí zmenšilo jejich velikost a vytvořilo částice různých tvarů. Další mletí způsobilo vznik agregátů. Podobně tomu bylo i u kaolinitu. Specifický povrch kaolinitu byl před zpracováním $12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $71 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pro montmorillonit. Po 16 minutovém mletí se zvýšil na $39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pro kaolinit a $99 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pro montmorillonit. Další mletí způsobilo snížení těchto hodnot, což koresponduje s velikostí částic. Stejně chování bylo zaznamenáno i pro kationtovou výměnnou kapacitu (CEC). CEC kaolinitu před mletím bylo $12 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ a $142 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ byla CEC montmorillonitu. Po 16 minutovém mletím dosáhla CEC svého maxima u obou vzorků ($26 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ pro kaolinit a $175 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ pro montmorillonit), další mletí snížilo tuto hodnotu až na konečných $10 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. [23]

Vysoká podobnost konečných produktů naznačuje, že intenzivní mechanické zpracování různých jílových minerálů vede ke tvorbě amorfních aluminosilikátů s podobnou strukturou, morfologií, kationtovou výměnnou kapacitou a specifickým povrchem. Změna povrchových vlastností jako měrný specifický povrch a kationtová výměnná kapacita je závislá na velikosti a morfologii částic. [23]

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část práce byla realizována v laboratořích Centra nanotechnologií, VŠB-TU Ostrava.

2.1 Experimentální materiál a vzorky

Mechanických a mechanochemických postupů bylo využito s cílem: 1) degradace nanokompozitních částic ZnO/V a ZnO/V-CH; 2) mechanochemické aktivace nanokompozitních částic ZnO/V a ZnO/V-CH. Podmínky mechanických procesů byly voleny s ohledem na předpokládané další využití studovaných materiálů a současně s ohledem na výsledky realizované bakalářské práce.

K mechanickému zpracování byl použit planetární kulový mlýn Fritsch Pulverisette 7 Premium line (Obrázek č.16). Byly používány achátové mlecí nádoby (Obrázek č.17) a achátová mlecí tělesa (koule) o průměru 10 mm pro mletí v ochranné atmosféře. Pro sledování teploty a tlaku byly užity k tomu speciálně navržené mlecí nádoby ze ZrO₂ (Obrázek č.18) a rovněž ZrO₂ mlecí tělesa.

V planetárním mlýnu byly zpracovávány vzorky ZnO(ac)/V, ZnO(Cl)/V, ZnO(ac)/V-CH a ZnO(Cl)/V-CH (kde výraz v závorce značí prekursor použitý pro přípravu ZnO a CH značí chlorhexidin), které byly připraveny při realizaci bakalářské práce. Tyto vzorky byly mlety po dobu 15 a 30 minut při rychlosti 300 otáček za minutu na vzduchu a po dobu 30 minut při rychlosti 300 otáček za minutu v atmosféře dusíku.

Značení je pak následující: ZnO(ac)/V_15/300 přísluší vzorku, který byl mlet 15 minut při rychlosti 300 otáček za minutu; ZnO(ac)/V-CH_N2_30/300 přísluší vzorku mletému 30 minut při rychlosti 300 otáček za minutu v ochranné atmosféře dusíku. Obecně tedy výrazy za podtržítkem udávají podmínky mletí. Připravené vzorky byly podrobeny strukturní analýze pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), rtg. fázové analýze (RTG), elementární analýze pomocí rtg. fluorescenční mikroskopie (XRFS), analýze velikosti částic, analýze ζ -potenciálu, měření celkového obsahu uhlíku (TOC).



Obrázek č.16: Planetární kulový mlýn Fritsch Pulverisette 7 Premium line.



Obrázek č.17: Achátové mlecí nádoby umožňující mletí v ochranné atmosféře.



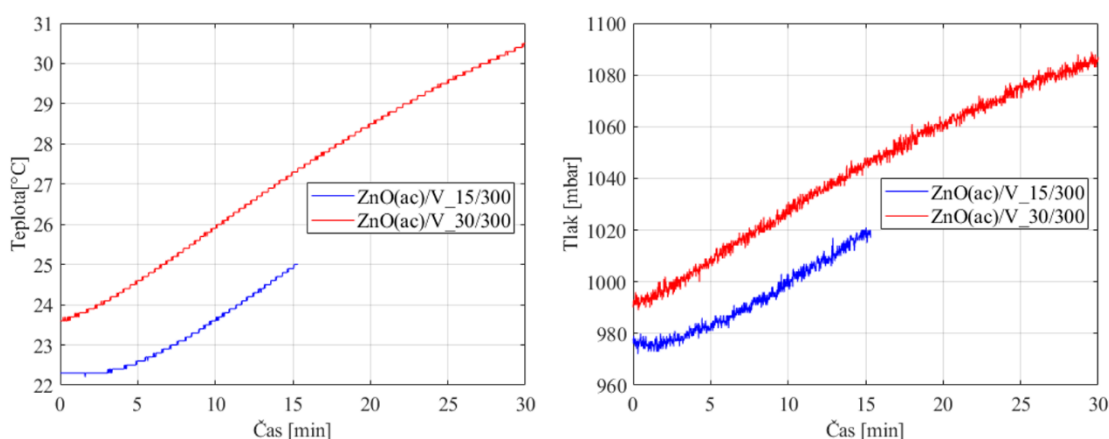
Obrázek č.18: Mlecí nádoby ze ZrO_2 umožňující měření teploty a tlaku během mletí.

2.2 Degradace nanomateriálu

Mechanická degradace nanokompozitních částic ZnO/V a ZnO/V-CH a mechanochemické aktivace nanokompozitních částic ZnO/V a ZnO/V-CH byla realizována v planetovém kulovém mlýně (Obr. č.16) za pomoci speciálního zařízení EasyGTM (Obr. č.18), které umožňuje mapovat podmínky v průběhu mlecích procesů a speciálních mlecích nádob umožňujících provádět tyto procesy v ochranné atmosféře (Obr. č. 17). Výsledky jednotlivých analýz jsou uvedeny v Tabulce č. 1 a popsány dále.

Tabulka č.1: Výsledky měření teploty a tlaku při mletí nanokompozitního materiálu po dobu 15 a 30 minut při 300 otáčkách za minutu.

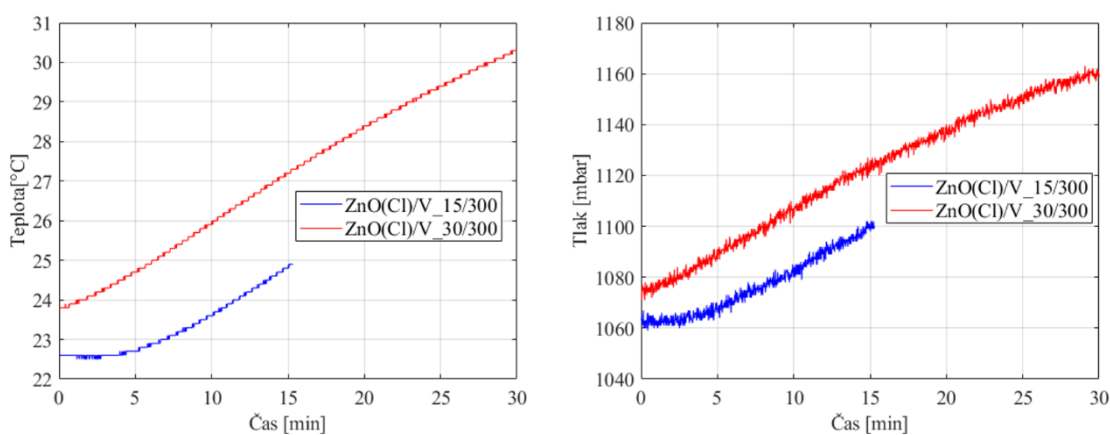
Vzorek	Počáteční teplota [°C]	Konečná teplota [°C]	ΔT [°C]	Počáteční tlak [mbar]	Konečný tlak [mbar]	Δp [mbar]
ZnO(ac)/V_15/300	22,3	25,0	2,7	978	1017	39
ZnO(ac)/V_30/300	23,6	30,5	6,9	990	1084	94
ZnO(Cl)/V_15/300	22,6	24,9	2,3	1064	1100	36
ZnO(Cl)/V_30/300	23,8	30,3	6,5	1074	1161	87
ZnO(ac)/V-CH_15/300	20,0	22,2	2,2	937	975	38
ZnO(ac)/V-CH_30/300	20,4	27,4	7,0	941	1044	103
ZnO(Cl)/V-CH_15/300	20,1	22,2	2,1	1015	1056	41
ZnO(Cl)/V-CH_30/300	20,8	27,5	6,7	1025	1119	94



Obrázek č.19: Nárůst teploty a tlaku pro nanomateriál ZnO(ac)/V mletý 15 a 30 minut při rychlosti 300 otáček za minutu.

Z obrázku č.19 a tabulky č.1 je zřejmé, že teplota i tlak rostou jak v případě mletí po 15 minut, tak při mletí po 30 minut. Nárůst teploty během mletí po 15 minut činil 2,7 °C a 6,9 °C při mletí po 30 minut u vzorku ZnO(ac)/V. Konečná teplota nanomateriálu byla po 15 minutách 25 °C a po 30 minutách 30,5 °C. Konečné teploty i nárůst teplot nejsou příliš vysoké, a tak lze předpokládat, že na materiál nemají příliš velký vliv. Zajímavostí může být, že teplota narůstá skokově, přičemž jednotlivé mezistupně se od sebe liší o 0,1 °C. Na teplotě schodku se materiál drží po určitou dobu, která se s průběhem mletí zkracuje, a následně se zahřeje o 0,1 °C. Takto se nanomateriál zahřívá jak při 15 minutovém mletí tak při 30 minutovém mletí. Takto mírný a jednotný nárůst teploty naznačuje, že během mletí nedochází k žádnému teplotnímu procesu, který by teplo produkoval či spotřebovával. Z toho lze usuzovat, že nárůst teploty je způsoben pouze pohybem kuliček v mlecí nádobě.

Tlak stejně jako teplota roste s přibývajícím časem mletí. Jeho nárůst je plynulý bez odchylek. Nárůst tlaku po 15 minutovém mletí byl 39 mbar a 94 mbar po 30 minutovém mletí. Konečné tlaky, 1017 mbar po 15 minutovém mletí a 1084 mbar po 30 minutovém mletí, jsou velmi blízké atmosférickému tlaku (1013 mbar). Předpokladem je, že tlak sám o sobě by neměl způsobovat ve vzorcích žádné strukturní ani energetické změny.

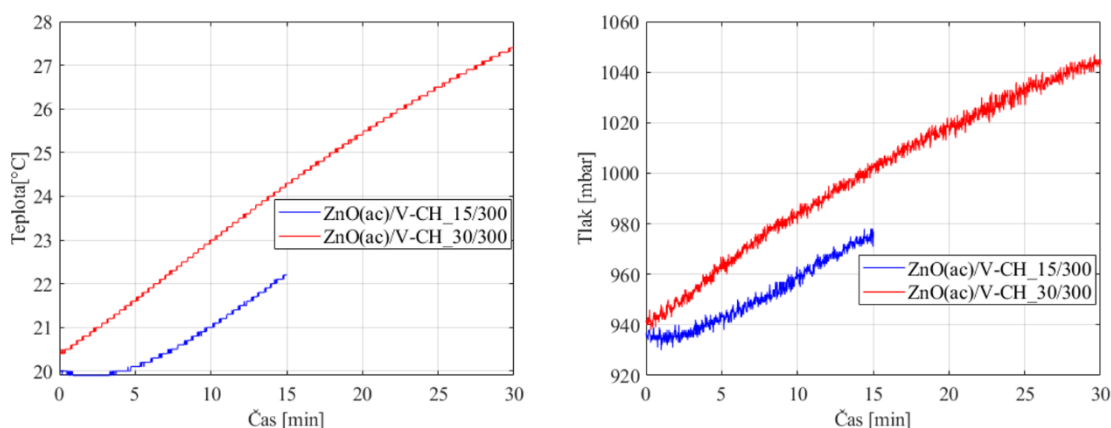


Obrázek č.20: Nárůst teploty a tlaku pro nanomateriál ZnO(Cl)/V mletý 15 a 30 minut při rychlosti 300 otáček za minutu.

Teplota i tlak v případě tohoto nanomateriálu rostou bez jakýchkoliv odchylek, jak je patrné z obrázku č.20. Konečná teplota po 15 minutách mletí byla 24,9 °C a po 30 minutách 30,3 °C. Rozdíl oproti počáteční teplotě činil při 15 minutách 2,3 °C a při 30 minutách 6,5 °C. Konečná teplota ani její nárůst nejsou vysoké. I v případě tohoto vzorku teplota rostla po schodcích s teplotou rozdílnou o 0,1 °C a během měření nebyl zaznamenán žádný nečekaný výkyv teploty. I v tomto případě tedy během mlecího procesu neproběhl žádný proces, který by teplo spotřebovával nebo odebíral, tedy zvýšení teploty

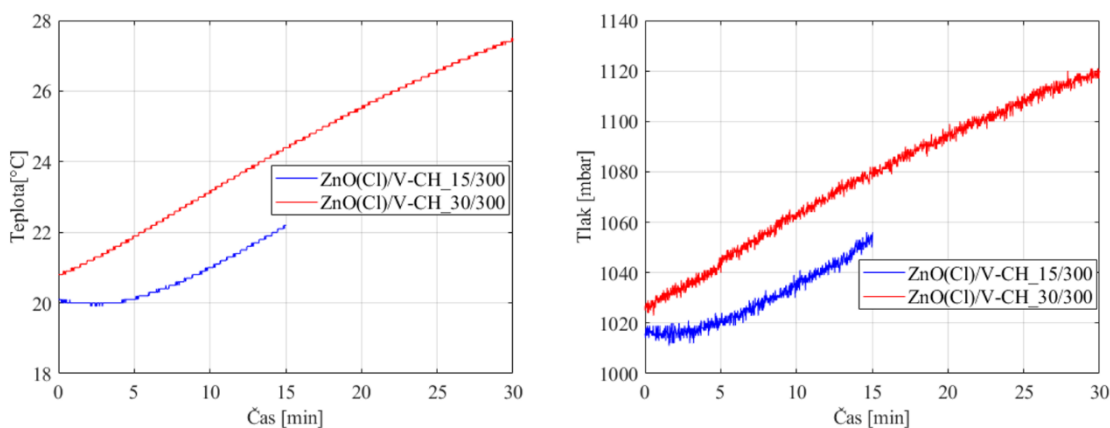
je opět způsobeno pohybem kuliček po mlecí nádobě. Nárůst tlaku probíhá lineárně a na konci procesu dosahoval hodnot 1100 mbar pro 15 minut a 1161 mbar pro 30 minut. Konečné hodnoty se od atmosférického tlaku (1013 mbar) liší nepatrně.

Z tabulky č.1 a obrázků č.19 a 20 vyplývá, že při zvolených podmínkách mechanické degradace (15 a 30 minut při rychlosti 300 otáček za minutu) u nanomateriálů ZnO(ac)/V a ZnO(Cl)/V nedochází k výrazným teplotním a tlakovým změnám v mlecí nádobě v průběhu procesu. Delší doby mechanické degradace dosahují vyšších hodnot změny tlaku teploty na konci procesu.



Obrázek č.21: Nárůst teploty a tlaku pro nanomateriál ZnO(ac)/V-CH mletý 15 a 30 minut při rychlosti 300 otáček za minutu.

U nanokompozitního materiálu ZnO(Cl)/V-CH, kde CH značí chlorhexidin, roste teplota i tlak plynule bez odchylek. I u tohoto nanomateriálu roste teplota skokově, kdy začíná na teplotě 20 °C pro 15 minutové mletí a 20,4 °C pro 30 minutové mletí. Po skončení zpracování se teplota vyšplhala na 22,2 °C a 27,4 °C pro 15 a 30 minut. Rozdíl teplot tak činí 2,2 °C a 7°C. Konečná teplota a ani nárůst teploty nedosahuje vysokých hodnot, a tak na materiál nemají vliv. Rovněž zde nedochází k chemické reakci, která by přispívala ke změně teploty. Nanomateriál obsahující chlorhexidin vykazuje téměř stejnou změnu teploty a teplotu konečnou, jako materiál bez chlorhexidinu. Nárůst tlaku i v těchto dvou případech nevykazuje žádné výchytky. Počáteční tlaky byly 937 mbar a 941 mbar pro 15 a 30 minut. Následně vystoupaly na 975 mbar, což činí pro 15 minutové mletí rozdíl 38 mbar, a 1044 mbar, to odpovídá nárůstu o 103 mbar pro 30 minutové mletí. Konečné tlaky a nárůsty tlaku jsou velmi podobné materiálu bez chlorhexidinu a rovněž jsou velmi blízké atmosférickému tlaku (1013 mbar).



Obrázek č.22: Nárůst teploty a tlaku pro nanomateriál ZnO(Cl)/V-CH mletý 15 a 30 minut při rychlosti 300 otáček za minutu.

I v případě nanomateriálu ZnO(Cl)/V-CH roste teplota a tlak beze změn v průběhu mechanické degradace. Počáteční teplota nanomateriálu byla 20,1 °C a 20,8 °C pro 15 a 30 minut. Konečná teplota byla 22,2 °C a 27,5 °C což odpovídá nárůstům o 2,1 °C a 6,7 °C, pro 15 a 30 minut mletí. V průběhu mletí se tak opět nevyskytují žádné reakce přispívající ke změně teploty a její nárůst je způsoben pohybem kuliček. Konečná teplota opět nemůže způsobit změny struktury chlorhexidinu, vermikulitu ani ZnO. Konečné teploty i nárůst teploty jsou téměř totožné jako u materiálu ZnO(ac)/V-CH a ZnO(Cl)/V. Tlak začínal na hodnotě 1015 mbar a 1025 mbar a vzrostl na hodnoty 1056 mbar a 1119 mbar, to odpovídá nárůstu o 41 mbar a 94 mbar pro 15 a 30 minut mletí. Konečné tlaky v mlecích nádobách nejsou příliš vysoké a ani odlišné od běžného atmosférického tlaku (1013 mbar).

Materiály ZnO(ac)/V, ZnO(Cl)/V, ZnO(ac)/V-CH a ZnO(Cl)/V-CH se chovají téměř identicky vzhledem k nárůstu teploty a tlaku při stejných podmínkách mechanického zpracování.

2.3. Charakterizace nanomateriálů po mechanické degradaci a mechanochemické aktivaci

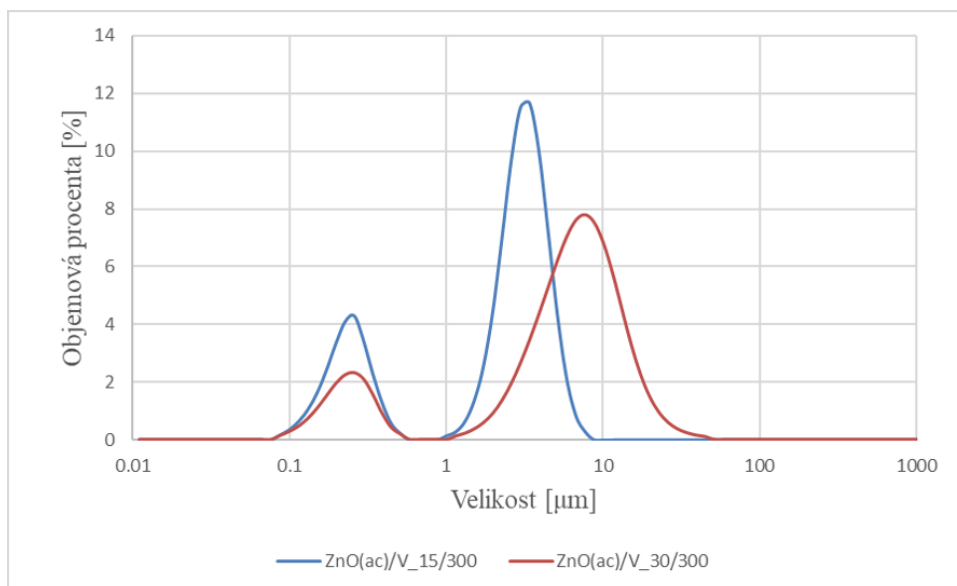
2.3.1 Distribuce velikosti částic a velikost částic

K určení distribuce velikosti částic a velikosti částic byl použit laserový difrakční analyzátor HORIBA LA-950.

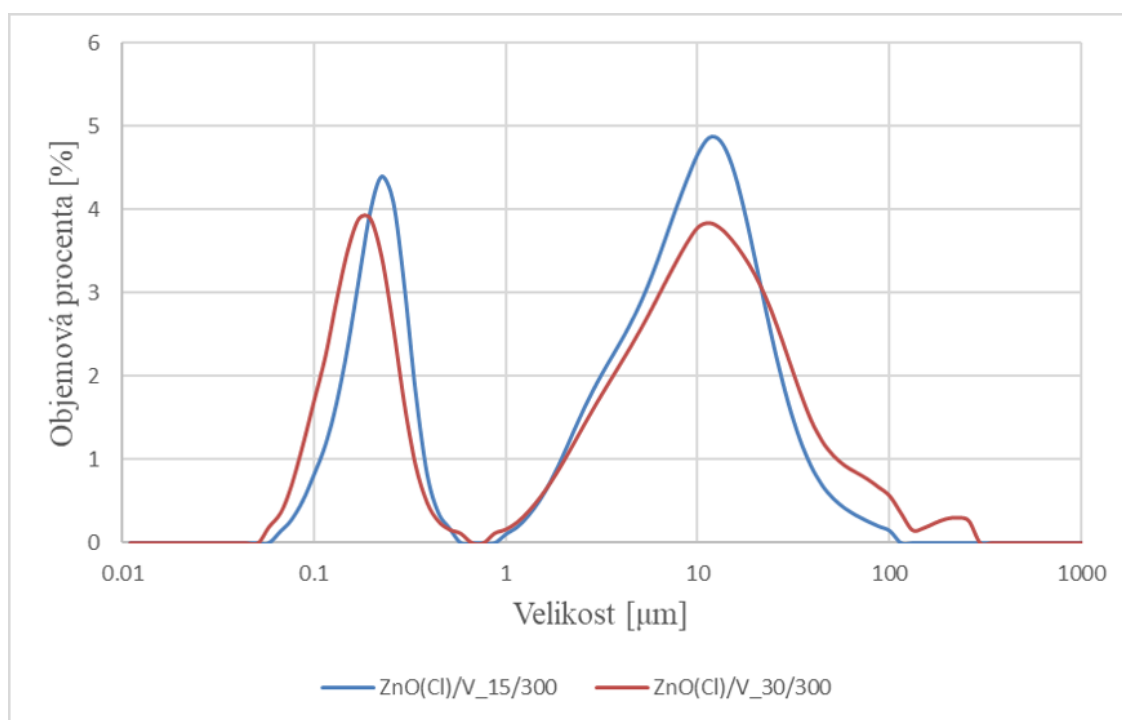
Tabulka č.2: Výsledky měření velikosti částic po mletí nanokompozitního materiálu po dobu 15 a 30 minut při 300 otáčkách za minutu.

Vzorek	Průměrná velikost (d _{4,3})	Střední velikost (d ₅₀)	d ₁₀	d ₉₀
	[μm]			
ZnO(ac)/V_15/300	2,355	2,528	0,200	4,277
ZnO(ac)/V_30/300	6,619	5,815	0,248	13,035
ZnO(Cl)/V_15/300	9,032	5,842	0,171	21,381
ZnO(Cl)/V_30/300	14,153	6,033	0,135	32,560
ZnO(ac)/V-CH_15/300	28,282	14,338	2,546	71,290
ZnO(ac)/V-CH_30/300	66,903	19,641	6,029	124,926
ZnO(Cl)/V-CH_15/300	54,331	20,202	0,230	167,089
ZnO(Cl)/V-CH_30/300	50,606	14,679	0,204	171,297
ZnO(ac)/V_N2_30/300	3,759	3,834	0,227	6,698
ZnO(Cl)/V_N2_30/300	15,263	7,649	0,300	29,693
ZnO(ac)/V-CH_N2_30/300	15,454	6,460	0,270	40,328
ZnO(Cl)/V-CH_N2_30/300	30,742	13,431	1,898	63,149

Po 15 minutovém mechanickém zpracování má nanomateriál ZnO(ac)/V průměrnou velikost částic 2,355 μm. 90 % částic je menších než 4,277 μm. Pokud tento nanomateriál podrobíme mechanickému zpracování po 30 minut stále si zachová bimodální distribuci velikosti částic jak je vidět z obrázku č.23. Dojde však ke zvětšení průměrné velikosti částic o trojnásobek a to na 6,619 μm. Rovněž se zde objevují i větší částice než ve vzorku zpracovaném po 15 minut, což dokládá i fakt, že 90% všech částic je menších než 13,035 μm. Toto zvětšení částic je způsobeno mlecím procesem, kdy již při takto dlouhé době mletí nedochází k další redukci částic, ale naopak k aglomeraci malých částic na částice větší.



Obrázek č.23: Distribuce velikosti částic nanomateriálu ZnO(ac)/V mletého 15 a 30 minut při 300 otáčkách za minutu.

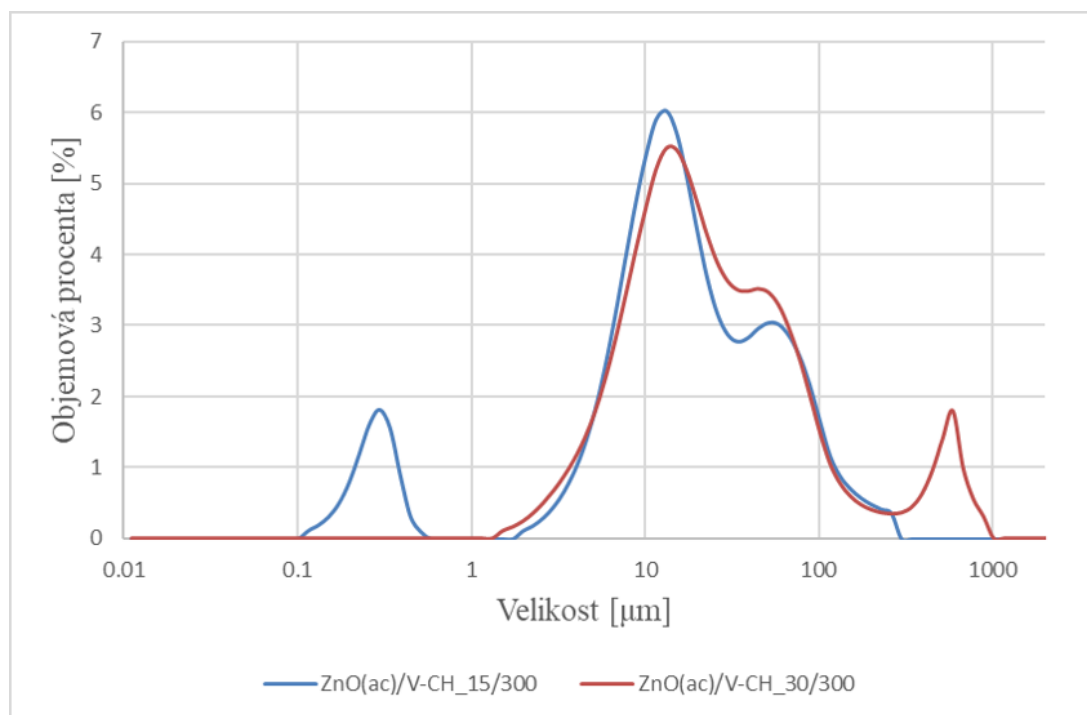


Obrázek č.24: Distribuce velikost částic nanomateriálu ZnO(Cl)/V mletého 15 a 30 minut při 300 otáčkách za minutu.

ZnO(Cl)/V má po 15 minutách v mlýně průměrnou velikost částic 9,032 μm . 90 % částic má velikost menší než 21,381 μm . Při zpracování po 30 minut se velikost částic mírně změní, ale rozložení velikostí je velmi podobné 15 minutovému, jak je vidět na obrázku č.24. Průměrná velikost částic vzroste na 14,15 μm . Objevují se zde částice menší

i větší než u vzorku zpracovávaného po 15 minut. Celkově však došlo k nárůstu velikosti, která je opět způsobena agregací malých částic ve větší celky v průběhu mlecího procesu.

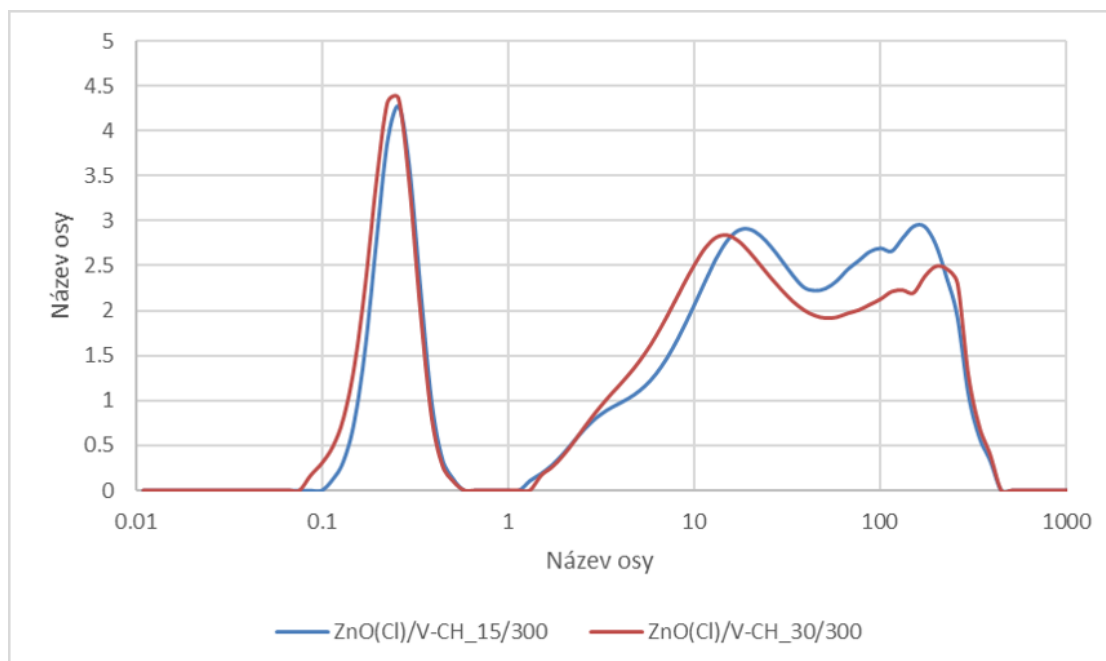
Z tabulky č.2 a obrázků č.23, 24 vyplývá, že nanomateriál ZnO(ac)/V má oproti nanomateriálu ZnO(Cl)/V menší částice, a to jak v případě 15 minutového zpracování, tak v případě 30 minutového zpracování.



Obrázek č.25: Distribuce velikosti částic nanomateriálu ZnO(ac)/V-CH mletého 15 a 30 minut při 300 otáčkách za minutu.

Nanomateriál ZnO(ac)/V-CH má po 15 minutách mechanické degradace v kulovém mlyně průměrnou velikost částic 28,282 μm. Ve vzorku se však nacházejí i daleko menší částice, a to z intervalu 0,115 μm až 0,51 μm. Největší částice mají rozměr 262,376 μm, z čehož plyne nehomogenita velikostí částic vzorku. Po 30 minutovém zpracování dosahuje průměrná velikost částic 66,903 μm což je nárůst o více než dvojnásobek oproti 15 minutám. V tomto vzorku se již nevyskytují částice z intervalu 0,115 μm až 0,51 μm, lze předpokládat aglomeraci částic ve větší celky.

Oproti nanomateriálu ZnO(ac)/V má nanomateriál ZnO(ac)/V-CH větší průměrné velikosti částic. Při 15 minutovém zpracování má ZnO(ac)/V-CH 12x větší průměrnou velikost částic a při 30 minutovém zpracování 10x. U nanomateriálu ZnO(ac)/V-CH se předpokládá aglomerace malých částic ve větší celky.

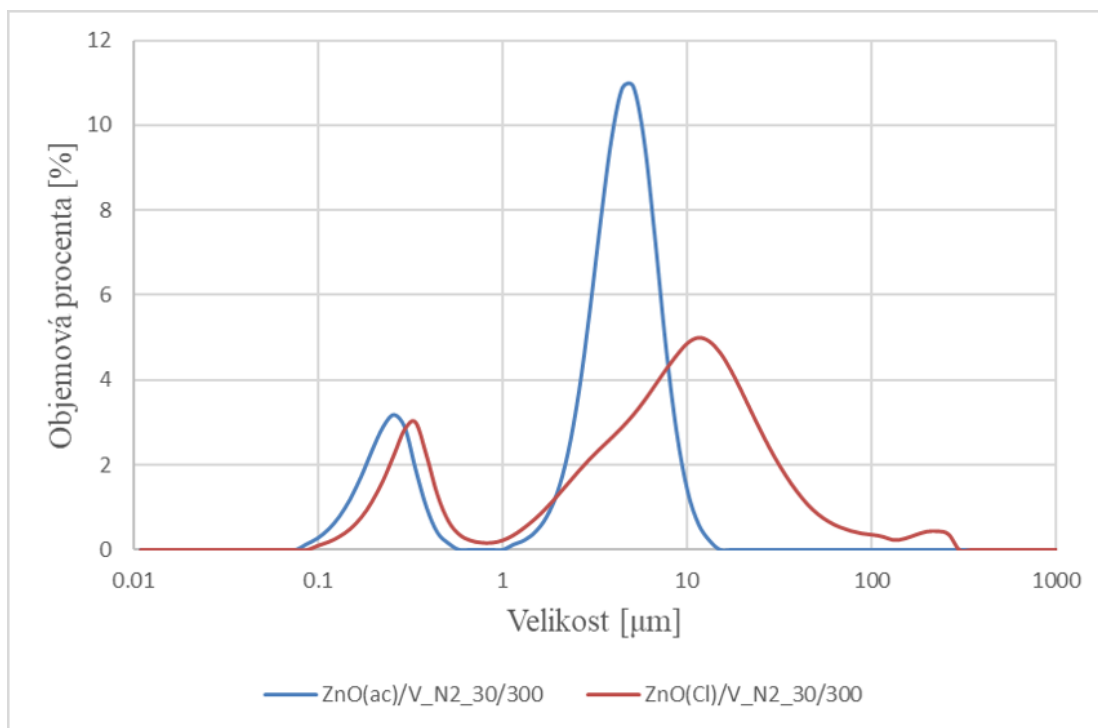


Obrázek č.26: Distribuce velikosti částic nanomateriálu ZnO(Cl)/V-CH mletého 15 a 30 minut při 300 otáčkách za minutu.

Distribuční křivky nanomateriálu ZnO(Cl)/V-CH vykazují bimodální charakter. Po 15 minutách mletí je průměrná velikost nanočástic ZnO(Cl)/V-CH 54,331 μm . Po 30 minutách mletí dochází ke zmenšení průměrné velikosti na 50,606 μm . Z obrázku č.26 je patrné, že oba vzorky vykazují velmi podobné velikostní rozložení. Stejně jako u vzorku ZnO(Cl)/V se i zde po 30 minutách zpracování objevují částice menší a větší než po 15 minutovém zpracování. Větší frakce částic je však zastoupena menším % množstvím, což způsobilo pokles průměrné velikosti, zatímco u vzorku ZnO(Cl)/V tomu bylo naopak a průměrná velikost vzrostla.

Nanomateriál ZnO(Cl)/V-CH má větší průměrnou velikost částic než ZnO(Cl)/V, což je zapříčiněno přítomností chlorhexidinu na povrchu a vyšší tendencí jemných frakcí částic k aglomeraci. Při 15 minutách je průměrná velikost částic větší 6x a při 30 minutách 3,5x. To jsou oproti nanomateriálům ZnO(ac)/V a ZnO(ac)/V-CH poloviční a menší hodnoty.

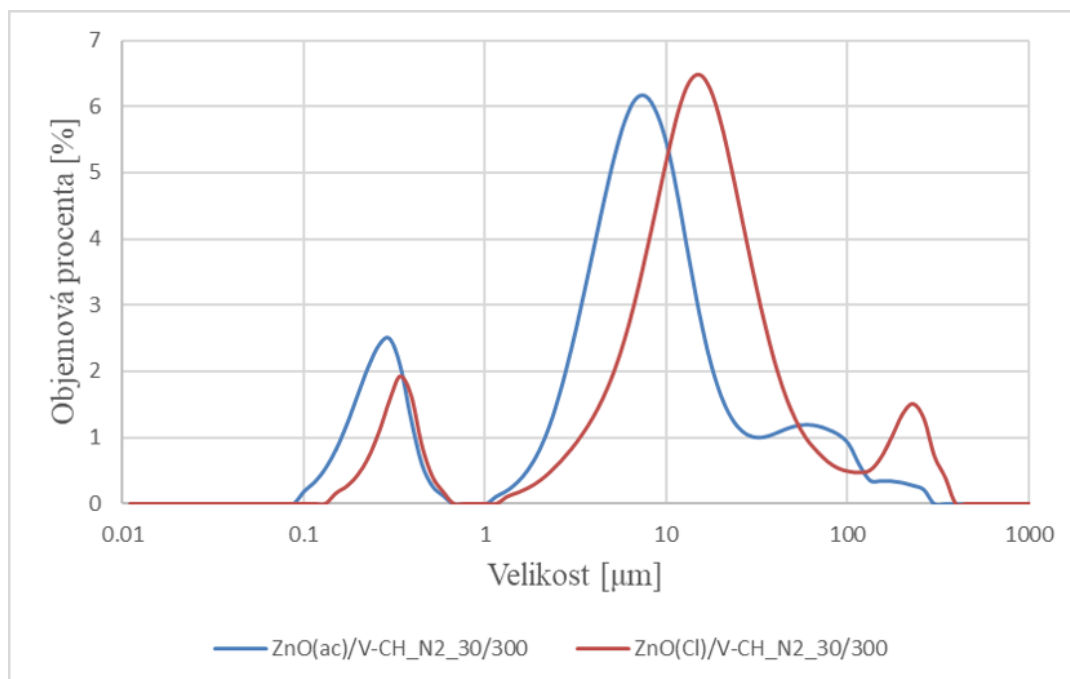
Nanomateriál ZnO(ac)/V-CH má po 15 minutách menší průměrnou velikost částic než ZnO(Cl)/V-CH. To vyplývá již z toho, že ZnO(ac)/V má menší částice než ZnO(Cl)/V. Po 30 minutách mletí je tomu ale již naopak, menší průměrnou velikost částic má ZnO(Cl)/V-CH. Rovněž stojí za zmínku, že materiály připravené z prekursoru chloridu zinečnatého si udržují velmi podobné velikostní rozpětí částic a mění se pouze jejich množství, zatímco u materiálů připravených z dihydrátu acetátu zinečnatého dochází k daleko větším posunům velikostí částic.



Obrázek č.27: Distribuce velikosti částic nanomateriálů ZnO(ac)/V_N2 a ZnO(Cl)/V_N2 mletých 30 minut při 300 otáčkách za minutu.

Průměrná velikost nanokompozitních částic ZnO(ac)/V_N2 je po 30 minutách mletí v dusíkové atmosféře 3,759 μm a pro materiál ZnO(Cl)/V_N2 15,263 μm . Je patrné, že nanomateriál připravený z acetátu zinečnatého má menší průměrnou velikost částic než ten připravený z chloridu zinečnatého.

ZnO(ac)/V_N2_30/300 má oproti materiálu ZnO(ac)/V_30/300 menší průměrnou velikost částic jakož i ostatní hodnoty. Dusík tedy v případě tohoto nanomateriálu pomohl zamezit agregaci částic a částice jsou tak menší než u materiálu ZnO(ac)/V_30/300, který byl mechanicky degradován za přítomnosti vzduchu. Naopak nanomateriál ZnO(Cl)/V_N2_30/300 má oproti nanomateriálu ZnO(Cl)/V_30/300 větší průměrnou velikost částic a ostatní hodnoty jsou si u těchto materiálů podobné. Ochranná atmosféra dusíku agregaci nezamezila a spíše jí nepatrně podpořila.



Obrázek č.28: Distribuce velikost částic nanomateriálů ZnO(ac)/V-CH_N2 a ZnO(Cl)/V-CH_N2 mletých 30 minut při 300 otáčkách za minutu.

Průměrná velikost nanočástic ZnO(ac)/V-CH_N2 je po 30 minutách mletí 15,454 μm a u materiálu ZnO(Cl)/V-CH_N2 je to 30,742 μm . I zde tedy nanomateriál připravený z acetátu zinečnatého dosahuje menší průměrné velikosti částic než nanomateriál připravený z chloridu zinečnatého.

ZnO(ac)/V-CH_N2_30/300 má oproti ZnO(ac)/V-CH_30/300 4,3x menší průměrnou velikost částic. Dusík pozitivně minimalizuje agregaci částic v objemu vzorku. ZnO(Cl)/V-CH_N2_30/300 má oproti ZnO(Cl)/V-CH_30/300 také menší průměrnou velikost částic a to 1,6x. Dusík tedy i v tomto případě částečně zamezil agregaci.

2.3.2 Analýza Zeta potenciálu

Analýza Zeta potenciálu (dále jen ζ -potenciálu) byla provedena na přístroji HORIBA Nanopartica SZ - 100.

Na základě hodnoty ζ -potenciálu, lze určit stabilitu částic, a tedy jejich tendence k aglomeraci. Za stabilní částice se považují ty jejichž hodnota ζ -potenciálu je nižší než -25 mV, nebo vyšší než 25 mV. Částice jejichž hodnota se přibližuje 0 mV se považují za velmi nestabilní.

Tabulka č.3: Výsledky měření ζ -potenciálu.

Vzorek	ζ -potenciál [mV]
ZnO(ac)/V_15/300	-19,2
ZnO(ac)/V_30/300	-19,8
ZnO(Cl)/V_15/300	-13,1
ZnO(Cl)/V_30/300	-23,9
ZnO(ac)/V-CH_15/300	59,5
ZnO(ac)/V-CH_30/300	35,8
ZnO(Cl)/V-CH_15/300	37,0
ZnO(Cl)/V-CH_30/300	32,3
ZnO(ac)/V_N2_30/300	-15,0
ZnO(Cl)/V_N2_30/300	-14,3
ZnO(ac)/V-CH_N2_30/300	40,4
ZnO(Cl)/V-CH_N2_30/300	25,4

V tabulce č.3 jsou uvedeny hodnoty ζ -potenciálu mechanicky zpracovávaných nanokompozitů. ZnO(ac)/V_15/300 a ZnO(ac)/V_30/300 si i přes rozdílné časy zpracování zachovaly téměř shodnou hodnotu ζ -potenciálu, která tyto dva nanomateriály popisuje jako mírně stabilní. U nanokompozitních materiálů ZnO(Cl)/V_15/300 a ZnO(Cl)/V_30/300 se naproti tomu s delším časem zpracování stabilita o něco zvýšila, avšak stále nedosáhla hodnot, kdy materiál pokládáme za stabilní.

Všechny vzorky s obsahem chlorhexidinu vykazují hodnotu ζ -potenciálu vyšší než 30 mV a lze je tak považovat za materiály s dobrou až velmi dobrou stabilitou. U těchto materiálů dochází k poklesu hodnoty ζ -potenciálu s delším časem mletí (ZnO(ac)/V-CH_15/300 má vyšší hodnotu než ZnO(ac)/V-CH_30/300 a stejně tak pro nanokompozitní materiály připravené z chloridového prekurzoru).

ZnO(ac)/V_N2_30/300 má oproti ZnO(ac)/V_30/300 nižší hodnotu ζ -potenciálu o 4,8 mV. Stejný případ nastal i v případě ZnO(Cl)/V_N2_30/300 a ZnO(ac)/V_30/300, kde je rozdíl 9,6 mV. Při mechanické degradaci/aktivaci těchto materiálů v dusíkové atmosféře tedy dochází ke snížení hodnoty ζ -potenciálu, ne však na tolik, aby se materiály daly nazvat nestabilními. Ke snížení ζ -potenciálu při užití dusíkové atmosféry došlo i u nanomateriálu ZnO(Cl)/V-CH_N2_30/300 v porovnání s jeho protějškem, který nebyl zpracován v dusíku. ζ -potenciál vzorku ZnO(Cl)/V-CH_N2_30/300 klesl pod hranici 30

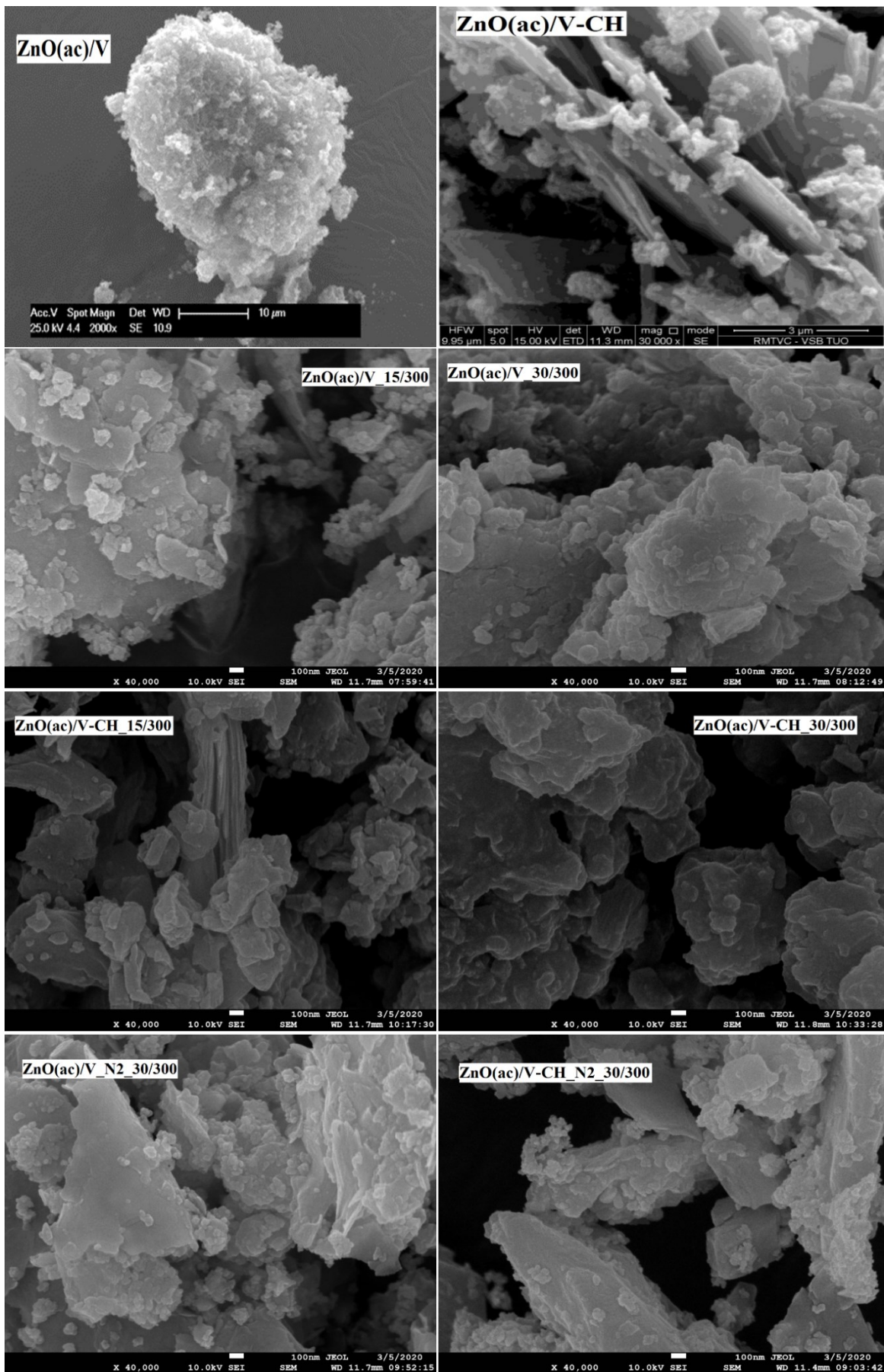
mV na 25,4 mV. U vzorku ZnO(ac)/V-CH_N2_30/300 došlo v dusíkové atmosféře k nárůstu ζ -potenciálu. Oba vzorky se tak dají považovat za stabilní.

Mlecí proces v běžné atmosféře, nemá na hodnotu ζ -potenciálu příliš velký vliv. Nanokompozitnímu materiálu význačně vzrostla stabilita, pokud v něm byl obsažen také chlorhexidin. Dusíková atmosféra působí na ζ -potenciál převážně jeho snížením, a tedy celkovým snížením stability nanokompozitního materiálu.

2.3.3 Strukturní a morfologické charakteristiky

Vzorky nanostrukturovaných materiálů byly podrobeny strukturní analýze s využitím skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) JSM-7610FPlus od společnosti JEOL. Aby se zabránilo nabíjení vzorků a současně se zvýšila vodivost, byly naprášeny platinou. Strukturní charakteristiky nanokompozitních vzorků před mechanickou degradací (ZnO(ac)/V z [5], ZnO(Cl)/V z [5], ZnO(ac)/V-CH z [24] a ZnO(Cl)/V-CH z [24]) byly převzaty z dříve zpracovaných bakalářských prací a jsou uvedeny na Obr. č.29 a č.30 [5, 24]. Z tohoto důvodu jsou zde patrné nejednotnosti v SEM měřítku, které však i přes tuto skutečnost mapují srovnatelné strukturní změny.

U nanomateriálu ZnO(ac)/V si vermikulit zachoval svou vrstevnatou strukturu, jak je vidět z obrázku č.29. Převážně na hranách vermikulitových částic se vytvořily krystalky ZnO, které jsou na obrázku vidět jako malé bílé tečky. Po mechanické degradaci tohoto materiálu v mlýně při rychlosti 300 otáček za minutu po dobu 15 minut si (značeno 15/300) vermikulit stále zachovává svou vrstevnatou strukturu (Obr. č.29). Nanokrystaly ZnO jsou situovány převážně na hranách vermikulitových částic, jednotlivé částice ZnO mají tvar velmi podobný koulím, ale těchto osamocených částic se zde moc nenachází. Nacházejí se zde převážně shluky částic ZnO, které mají nepravidelné tvary. Vermikulitové částice jsou velmi nepravidelných tvarů a jejich hrany jsou různě zprohýbané a zvlněné. Po 30 minutovém zpracování při rychlosti 300 otáček za minutu (značeno 30/300) dochází ke strukturní změně, kdy na povrchu vermikulitových částic již není vidět takové množství ZnO, což dokazuje i výsledek XRFS analýzy (Tab. č.4), kde je ve vzorku ZnO(ac)/V_30/300 méně ZnO než ve vzorku ZnO(ac)/V_15/300. Vermikulitové částice vzorku ZnO(ac)/V_30/300 si stále zachovávají svou vrstevnatou strukturu a nepravidelné tvary. Okraje částic jsou více a rovnoměrněji zvlněné oproti ZnO(ac)/V_15/300.

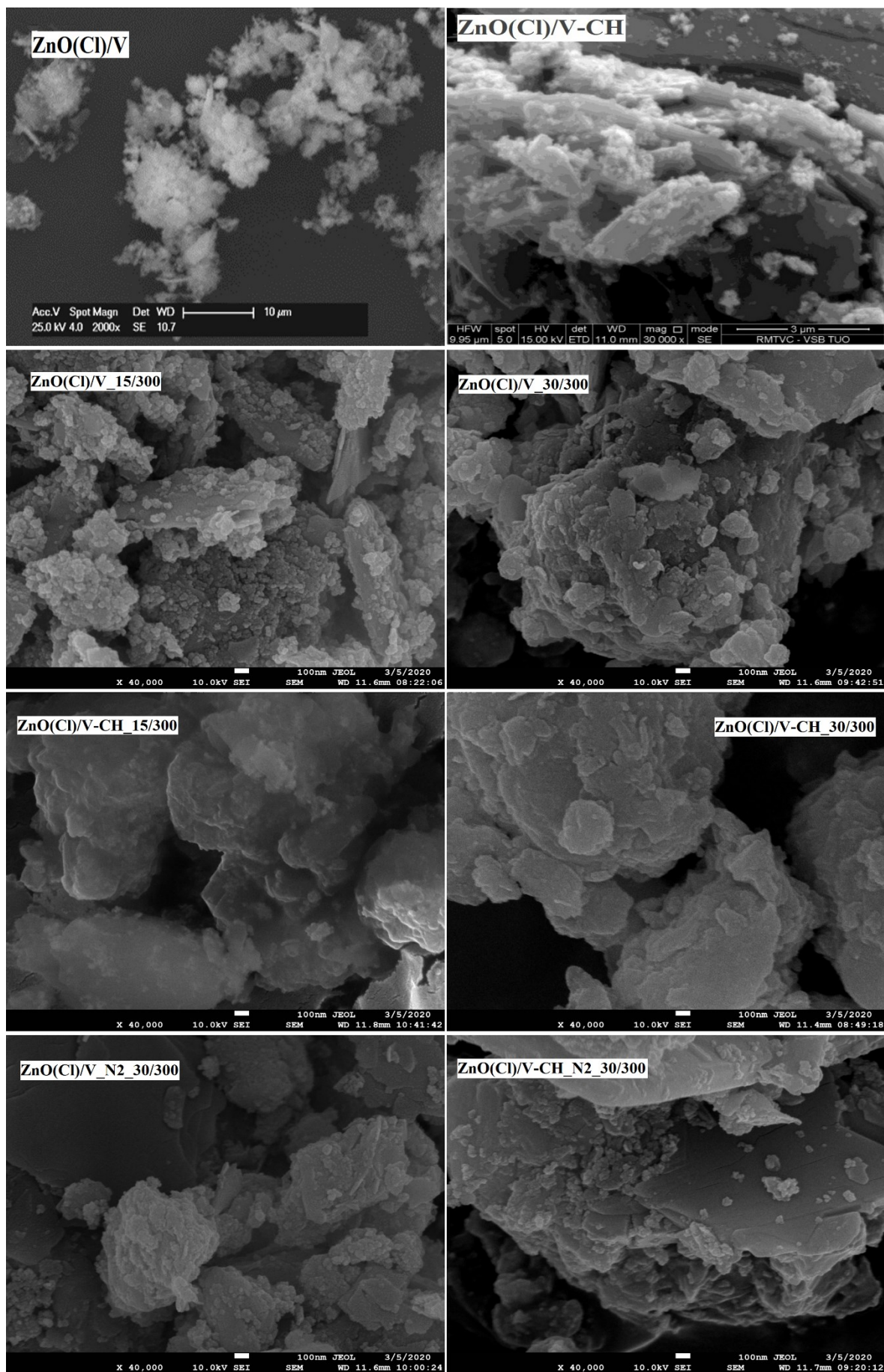


Obrázek č.29: SEM snímky mechanicky zpracovaného nanomateriálu z prekurzoru acetátu zinečnatého (ac).

Původní ZnO(ac)/V-CH nanokompozitní materiál si po přípravě zachovává vrstevnatou strukturu vermikulitu, ZnO se vyskytuje převážně na okrajích vermikulitových částic. Z difrakčních záznamů je známo, že chlorhexidin se nachází jak v mezivrstvi vermikulitu, tak i na povrchu, kde obaluje vermikulitové i ZnO částice a vytváří světlý povlak. Částice vermikulitu po mechanické degradaci ve vzorku ZnO(ac)/V-CH_15/300 jsou nepravidelných tvarů se zvrásněnými okraji, na jejich povrchu se nachází shluky ZnO, které jsou rovněž nepravidelných tvarů. U vzorku ZnO(ac)/V-CH_30/300 se vrstevnatá struktura stále zachovává a okraje vermikulitových částic se jeví více rovnoměrně zvlněné a zprohýbané. V množství ZnO na povrchu není patrný žádný rozdíl, což dokládá i výsledek z XRFS analýzy (Tab. č.4), kdy vzorky ZnO(ac)/V-CH_15/300 a ZnO(ac)/V-CH_30/300 mají téměř stejnou hodnotu ZnO. Tento výsledek naznačuje, že nanomateriál po mechanické degradaci obsahující chlorhexidin je stabilní.

Nanomateriál ZnO(ac)/V_N2_30/300, tj. nanomateriál ZnO(ac)/V po mechanické aktivaci v ochranné atmosféře po dobu 30 minut a při 300 otáčkách za minutu, si stále zachovává vrstevnatou strukturu vermikulitových částic. Ty mají nepravidelné tvary a okraje, které se oproti okrajům ZnO(ac)/V_30/300 jeví daleko ostřejší a nejsou tolik zvlněné. Na těchto okrajích jsou patrné nanočástice ZnO, které se zde vyskytují už od pohledu ve větší míře než na nanomateriálu s označením ZnO(ac)/V_30/300. Rovněž nanomateriál ZnO(ac)/V-CH_N2_30/300, tj. ZnO(ac)/V-CH po mechanické aktivaci v ochranné atmosféře po dobu 30 minut a 300 otáčkách za minutu, si zachovává vrstevnatou strukturu vermikulitu. I zde jsou částice nepravidelných tvarů s nepravidelnými okraji, které se jeví v porovnání se vzorkem ZnO(ac)/V-CH_30/300 ostřejší a nachází se zde mnohem více rovných hran. Na okrajích vermikulitových částic jsou nanočástice ZnO zastoupeny ve větším množství, než na materiálu ZnO(ac)/V-CH_30/300. ZnO částice tvoří převážně shluky nepravidelných tvarů.

Ochranná atmosféra dusíku při mechanické aktivaci nanomateriálu v tomto případě způsobuje změnu hran vermikulitových částic, kdy se hrany jeví ostře a vyskytují se zde rovné úseky, hrany nejsou celkově tolik zvlněné. Dusík pomáhá udržet částice ZnO na povrchu vermikulitových částic ve větší, nebo velmi podobné míře (stejném koncentračním množství, viz Tab. č.4) jako u materiálů zpracovaného v běžné atmosféře.



Obrázek č.30: SEM snímky mechanicky zpracovaného nanomateriálu z prekursoru chloridu zinečnatého (Cl).

Původní nanomateriál ZnO(Cl)/V vykazuje vrstevnatou vermikulitovou strukturu. Na vermikulitových částicích lze nalézt částice ZnO, které jsou převážně na okrajích vermikulitových částic. Vermikulitové částice jsou nepravidelných tvarů a stejně tak i částice ZnO. Nanomateriál ZnO(Cl)/V_15/300, po mechanické degradaci realizované po dobu 15 minut a při 300 otáčkách za minutu, si zachoval vrstevnatou strukturu vermikulitu. Vermikulitové částice jsou nepravidelných tvarů s nepravidelnými okraji, které se jeví podle obrázku č. 30 ostře, ale ne příliš zvlněně. Naproti tomu u materiálu ZnO(Cl)/V_30/300 okraje vypadají daleko více zdeformovaně, což se projevuje jejich velkou nepravidelností a zároveň se nejeví příliš ostře. I u tohoto materiálu byla zachována vrstevnatá struktura, na vermikulitových částicích se nachází ZnO, ale v menším množství, než u materiálu ZnO(Cl)/V_15/300, což potvrzuje i výsledek XRFS analýzy (Tab. č.4).

Původní nanomateriál ZnO(Cl)/V-CH má chlorhexidin interkalovaný v mezivrstvích a rovněž ho lze nalézt i na povrchu vermikulitových částic společně s částicemi ZnO. ZnO se nachází převážně na hranách vermikulitových částic, kde vytváří shluky nepravidelných tvarů. Vermikulitové částice s vrstevnatou strukturou mají nepravidelné tvary s poměrně hladkými zaoblenými hranami. Hladké a zaoblené hrany vermikulitových částic převažují i u materiálu ZnO(Cl)/V-CH_15/300, který také vykazuje vrstevnatou strukturu. Na povrchu těchto vermikulitových částic lze pozorovat chlorhexidin a malé množství ZnO. Na výskytu ZnO se stále nic nemění a drží se převážně v okolí hran vermikulitových částic. Část zaoblených hran vermikulitu se stále vyskytuje i ve vzorku ZnO(Cl)/V-CH_30/300, celkově jsou ale hrany tohoto vzorku členitější. Vermikulitové částice stále zachovávají vrstevnatou strukturu. Na jejich povrchu se nachází chlorhexidin a v okolí hran ZnO. Při pohledu na vzorky ZnO(Cl)/V-CH_15/300 a ZnO(Cl)/V-CH_30/300 je vidět, že se zde nachází obdobné množství ZnO částic, což potvrzuje i XRFS analýza (Tab. č.4). I z tohoto výsledku se dá usoudit, že nanomateriál s chlorhexidinem je stabilní.

Ve vzorku ZnO(Cl)/V_N2_30/300 je zachována vrstevnatá struktura vermikulitu, vermikulitové částice jsou nepravidelných tvarů s okraji ne příliš zvlněnými, jevícími se hladce a rovnoměrně. Na těchto částicích lze nalézt ZnO, převážně tedy na hranách, ZnO se vyskytuje převážně ve shlucích částic a tyto shluky jsou nepravidelných tvarů s hladkými okraji. ZnO na povrchu lze najít velké množství, podobné tomu u materiálu ZnO(Cl)/V_30/300. ZnO(Cl)/V-CH_N2_30/300 si stále udržuje vrstevnatou strukturu vermikulitu. Vermikulitové částice jsou opět nepravidelných tvarů s hranami převážně oblými a hladkými. Na hranách lze najít ZnO společně s chlorhexidinem, který ale obaluje

celou částicí a není jen na hranách. Částice ZnO tvoří shluky s nepravidelnými tvary a kulatými okraji.

Dusík v tomto případě pomohl zachovat původní okraje vermikulitových částic, které se po 30 minutách zpracování změnily jen nepatrně. Vermikulitové částice si zachovávají nepravidelné tvary a oblé hrany, ne příliš zvlňené. Dusík zachoval ZnO částice na povrchu vermikulitových částic v menším množství, kdy tento úbytek byl větší než u nanomateriálů zpracovaných v běžné atmosféře.

2.3.4 Rentgenová fluorescenční analýza, analýzy celkového uhlíku

Rentgenová fluorescenční analýza (XRFS) byla provedena na vlnově disperzním rentgenofluorescenčním spektrometru Rigaku Supermini200. Výsledky analýz jsou uvedeny v tabulce č. 4. Analýza celkového obsahu uhlíku (TOC) byla realizována na přístroji Leco RC612 a výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 5.

XRFS analýzy uvedené v tabulce č. 4 jsou doplněné o analýzu původního přírodního hořečnatého vermikulit, který byl použit pro přípravu nanokompozitních materiálů na bázi ZnO(ac)/V a ZnO(Cl)/V. Je patrné, že přírodní vermikulit obsahoval ve své struktuře velmi malé množství ZnO (0,018 hm. %) a adekvátní množství MgO (16,90 hm.%). Jedná se tak o vermikulit s největším obsahem hořečnatých kationtů v mezivrstvi. Připravené nanokompozitní materiály na bázi ZnO(ac)/V a ZnO(Cl)/V obsahují vyšší množství (hm. %) ZnO a nižší množství MgO, což potvrzuje parciální interkalaci a růst ZnO nanočástic na úkor Mg iontů ve struktuře vermikulitu.

Mechanicky degradované nanokompozitní vzorky ZnO(ac)/V_15/300 a ZnO(ac)/V_30/300 se liší v obsahu ZnO. Vzorek zpracováváný po dobu 15 minut (ZnO(ac)/V_15/300) obsahuje více ZnO než vzorek zpracováváný po dobu 30 minut (ZnO(ac)/V_30/300). Stejný případ nastal i u vzorků ZnO(Cl)/V_15/300 a ZnO(Cl)/V_30/300. Rovněž došlo k úbytku MgO ve všech 4 původních vzorcích, což potvrzuje, že hořečnaté kationy byly při přípravě nanokompozitních vzorků a během jejich následné mechanické degradace vytěsněny z mezivrstvi a nahrazeny nanočásticemi ZnO. Čím větší je obsah ZnO ve vzorku tím menší je obsah Mg iontů v mezivrstvi.

I po interkalaci chlorhexidinu (CH) dochází k malým změnám obsahu ZnO o čemž vypovídají chemické změny u hybridních nanokompozitních vzorků. Vzorky po 15 i 30 minutách mechanické degradace obsahují podobné koncentrace ZnO, přičemž vzorek

ZnO(ac)/V_CH po 30 minutách mechanické degradace obsahuje menší množství ZnO a vzorek ZnO(Cl)/V-CH po 30 minutách mechanické degradace obsahuje větší množství ZnO oproti vzorkům mechanicky degradovaným 15 minut. Rovněž i u těchto vzorků došlo ke snížení hodnot MgO, což je zřejmě způsobeno interkalací ZnO a chlorhexidinu do mezivrstev a i u těchto vzorků platí, že čím větší obsah ZnO, tím je menší obsah MgO. Celkové množství uhlíku ve vzorcích ZnO(ac)/V-CH_15/300, ZnO(ac)/V-CH_30/300, ZnO(Cl)/V-CH_15/300 a ZnO(Cl)/V-CH_30/300 je téměř totožné. Chlorhexidin je velmi dobře ukotven ve struktuře nanokompozitního materiálu. Největší rozdíl v množství před a po mechanické degradaci je u vzorku ZnO(Cl)/V-CH_30/300 a nedosahuje ani 5 %. Během mechanické degradace tedy nedochází k jeho odstraňování ze struktury. Jeho stabilita se rovněž promítá do celého vzorku, kdy si tyto vzorky zachovávají velmi podobné obsahy ZnO po 15 i 30 minutách mletí.

Hybridní nanokompozitní vzorky po mechanické aktivaci za přítomnosti ochranné atmosféry dusíku (ZnO(ac)/V_N2_30/300 a ZnO(Cl)/V_N2_30/300) si zachovávají vyšší hodnoty ZnO, které jsou podobné vzorkům ZnO(ac)/V_15/300 a ZnO(Cl)/V_15/300, což je v souladu se SEM snímky.

Vzorek ZnO(ac)/V-CH_N2_30/300 si udržuje velmi podobný obsah ZnO jako ZnO(ac)/V-CH_30/300. Z toho se dá soudit, že tento nanomateriál je při mletí za různých podmínek stabilní. Celkové množství uhlíku (TOC_D) v tomto nanomateriálu pokleslo o 3,606 %. Množství TOC je však srovnatelné s nanomateriálem ZnO(ac)/V-CH_30/300, jakožto i s ostatními vzorky obsahujícími chlorhexidin (CH). Vzorek ZnO(Cl)/V-CH_N2_30/300 obsahuje oproti vzorku ZnO(Cl)/V-CH_30/300 nižší množství ZnO. I tento vzorek lze považovat za stabilní. Celkový obsah uhlíku (TOC_D) v tomto materiálu pokles po zpracování nejvíce ze všech mechanicky degradovaných nanomateriálů, a to o 5,02 %.

Tabulka č.4: Chemické složení, výsledky XRFS analýz nanokompozitních materiálů.

Vzorek	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO
	[hm. %]											
Vermikulit	0,705	16,90	8,123	38,85	0,114	0,039	3,159	2,351	1,470	0,126	12,83	0,018
ZnO(ac)/V_15/300	0,271	1,979	1,307	5,909	0,035	0,007	0,439	0,242	0,221	0,017	1,837	21,236
ZnO(ac)/V_30/300	0,000	2,038	1,347	6,027	0,036	0,007	0,471	0,258	0,212	0,018	1,884	21,022
ZnO(Cl)/V_15/300	0,000	1,334	0,801	4,182	0,036	0,190	0,361	0,162	0,170	0,048	1,446	24,718
ZnO(Cl)/V_30/300	0,000	1,470	0,915	4,271	0,036	0,186	0,357	0,158	0,159	0,045	1,459	24,442
ZnO(ac)/V-CH_15/300	0,000	1,098	0,732	3,698	0,031	10,071	0,332	0,193	0,157	0,013	1,326	15,848
ZnO(ac)/V-CH_30/300	0,000	1,138	0,775	3,826	0,034	10,059	0,332	0,194	0,180	0,009	1,312	15,641
ZnO(Cl)/V-CH_15/300	0,000	0,919	0,525	2,641	0,031	10,323	0,247	1,128	0,104	0,036	0,986	17,560
ZnO(Cl)/V-CH_30/300	0,000	0,722	0,491	2,653	0,030	10,230	0,253	0,127	0,130	0,033	0,974	17,856
ZnO(ac)/V_N2_30/300	0,000	1,683	1,225	5,854	0,036	0,009	0,465	0,243	0,224	0,020	1,902	21,839
ZnO(Cl)/V_N2_30/300	0,000	1,622	0,955	4,711	0,035	0,201	0,370	0,157	0,163	0,047	1,430	23,808
ZnO(ac)/V-CH_N2_30/300	0,000	1,600	0,800	3,597	0,030	10,322	0,315	0,191	0,132	0,013	1,284	15,126
ZnO(Cl)/V-CH_N2_30/300	0,000	0,786	0,501	2,612	0,030	10,629	0,262	0,134	0,136	0,031	0,986	17,393

Z tabulky č.5 je patrné, že všechny hybridní nanokompozitní materiály obsahující chlorhexidin (CH) si i po mechanické degradaci/aktivaci zachovaly jeho obsah na velmi podobné hodnotě. Úloha dusíku se podle těchto výsledků dá rozdělit dle prekurzorů, ze kterých byly připraveny nanočástice ZnO. U prekurzoru dihydrátu acetátu zinečnatého (ac) pomáhá ochranná atmosféra dusíku udržet koncentrační množství ZnO na vyšších hodnotách oproti nanomateriálu, který se zpracovává za stejných podmínek, ale v běžné atmosféře. Interkalace chlorhexidinu způsobí, že při mletí v ochranné atmosféře dusíku dojde k většímu poklesu obsahu ZnO, oproti materiálu, který není zpracováván v ochranné atmosféře dusíku. Množství ZnO pokleslo ve vzorku ZnO(ac)/V-CH_30/300 oproti ZnO(ac)/V-CH_15/300 o 0,207 hm. %, zatímco u vzorku ZnO(ac)/V-CH_N2_30/300 pokleslo o 0,722 hm. %. Po použití chloridu zinečnatého (Cl), jako prekurzoru pro přípravu nanočástic ZnO, ochranná dusíková atmosféra způsobuje pokles obsahu ZnO oproti materiálu zpracovaného bez dusíkové atmosféry, a to jak u hybridních nanokompozitních materiálů (obsahujících chlorhexidin, CH), tak i u materiálů nanokompozitních bez chlorhexidinu.

Tabulka č.5: Podíl celkového uhlíku nanokompozitních materiálů před (TOC) a po mechanické degradaci (TOC_D).

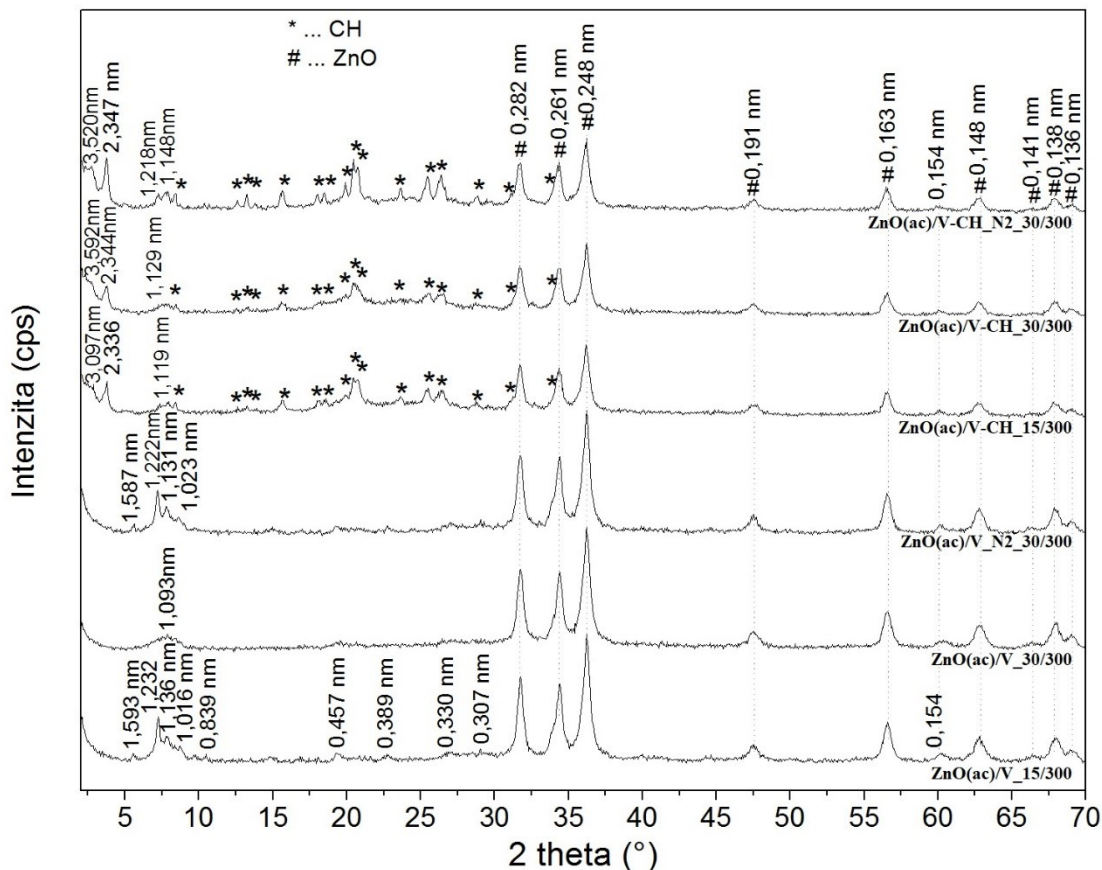
Vzorek	TOC [%]	TOC_D [%]
ZnO(ac)/V-CH_15/300	33,84	31,306
ZnO(ac)/V-CH_30/300	33,84	29,808
ZnO(Cl)/V-CH_15/300	34,27	30,014
ZnO(Cl)/V-CH_30/300	34,27	29,289
ZnO(ac)/V-CH_N2_30/300	33,84	30,234
ZnO(Cl)/V-CH_N2_30/300	34,27	29,250

2.3.5 Fázová analýza materiálu

Rentgenová difrakční analýza byla provedena na přístroji RIGAKU Minifle1000 s Bragg-Brentanovým uspořádáním, Cu lampou a NiK β filtrem. Vzorky byly umístěny v automatickém měniči vzorků s 6 pozicemi, podmínky měření: 40 kV, 1,5 mA, rozsah měření 2–70°2 θ s krokem 2,6°/min. K výpočtu velikosti krystalitů byla užita Scherrerova rovnice (2):

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}, \quad (2)$$

kde $K = 0,89$, $\lambda = 0,154 \text{ nm}$, B odpovídá šířce reflexe v polovině intenzity a θ je úhel dopadu. Velikosti krystalitů nanokrystalů ZnO jsou uvedeny v Tab. č. 6.



Obrázek č. 31: Difrakční záznamy nanomateriálů z prekursoru (ac).

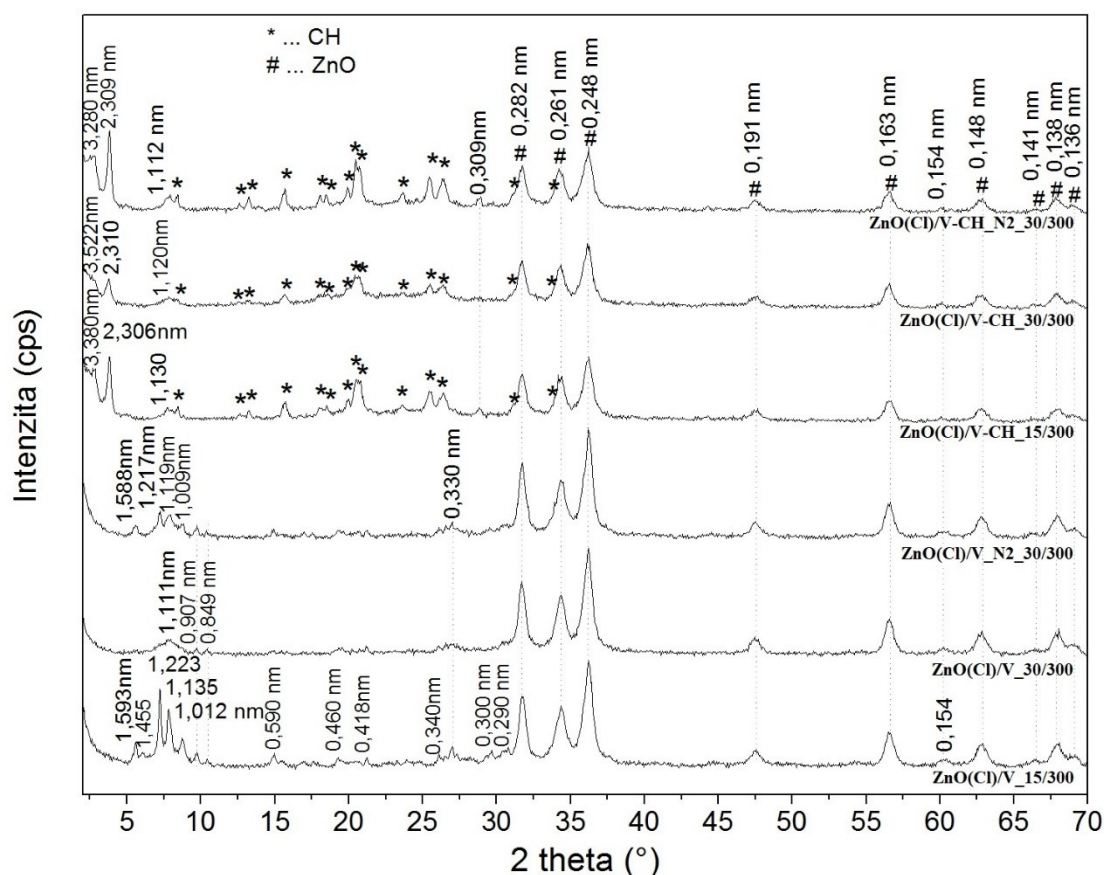
Z difrakčních záznamů na obrázku č.31 je patrné, že si všechny vzorky ZnO(ac)/V zachovaly velmi podobné difrakční profily, a to rovněž u vzorku ZnO(ac)/V-CH. Ve všech vzorcích je patrný difrakční profil ZnO, a to od úhlu $2\theta = 30^\circ$, jednotlivé difrakční píky jsou vyznačeny symbolem „#“ ve všech vzorcích. Mezi těmito píky se vyskytuje i pík s $d = 0,154 \text{ nm}$, který náleží vermikulitové matici. Difrakční píky ZnO se liší šířkami a intenzitou. To je zapříčiněno rozdílnými velikostmi částic (Tab.č.2), a současně rozdílnou velikostí krystalitů (Tab.č.6) a rozdílným množstvím poruch, které vznikly v částicích ZnO při procesu mechanické degradace.

Původní vermikulit (V) tvořící matici vzorků se vyznačuje hlavní bazální linií s meziovinnou vzdáleností $1,444 \text{ nm}$ odpovídající dvěma vrstvám molekul vody kolem hydratovaných kationtů a po této linii následuje pík s hodnotou $d = 1,260 \text{ nm}$, což

odpovídá struktuře vermikulitu s jednou vrstvou molekul vody kolem hydratovaných kationtů. V případě vzorků ZnO(ac)/V_15/300, ZnO(ac)/V_30/300 a ZnO(ac)/V_N2_30/300 klesla mezirovinná vzdálenost 1,444 nm původního vermikulitu na 1,232 nm, 1,093 nm a 1,222 nm. Tento pokles potvrzuje parciální interkalaci ZnO do mezivrstev vermikulitu. Rovněž i mezirovinná vzdálenost původního vermikulitu o $d = 1,260$ nm poklesla, což spolu s poklesem předchozí hodnoty ukazuje na ztrátu vody z mezivrstevního prostoru. U vzorků ZnO(ac)/V-CH_15/300, ZnO(ac)/V-CH_30/300 a ZnO(ac)/V-CH_N2_30/300 původní mezirovinná vzdálenost 1,444 nm vzrostla, a to na 3,097 nm, 3,592 nm a 3,520 nm. To je oproti vzorkům bez chlorhexidinu velký nárůst, který je způsoben interkalací chlorhexidinu do mezivrstev vermikulitu. Interkalace je potvrzena také hodnotami $d = 2,336$ nm, 2,344 nm a 2,347 nm, které náleží interkalovanému chlorhexidinu. Přítomnost chlorhexidinu na povrchu vermikulitu je potvrzena velkým množstvím difrakčních píků, které jsou označeny symbolem „*“. V difrakčním záznamu vzorku ZnO(ac)/V_15/300 jsou evidentní rovněž difrakční píky které nebyly pozorovány u ostatních vzorků, difrakční píky s $d = 0,839$, a 0,307 nm patří příměsi tremolitu a s $d = 0,457$, 0,389 a 0,330 nm, patří vermikulitu. Naproti tomu u vzorku ZnO(ac)/V_30/300 došlo k vymizení většiny z těchto píků. To naznačuje, že u tohoto vzorku došlo ke strukturní deformaci vermikulitové matrice. Takto velké strukturní deformaci se dá částečně zabránit mletím v ochranné atmosféře dusíku, jak naznačuje vzorek ZnO(ac)/V_N2_30/300, u kterého zůstalo zachováno větší množství difrakčních píků náležejících vermikulitu. U vzorků obsahujících chlorhexidin difrakční píky odpovídající tremolitu a vermikulitu v rozmezí 10° až 30° 2θ nalézt nelze, neboť jsou překryty intenzivnějšími difrakčními píky chlorhexidinu.

Z difrakčních záznamů na obrázku č.32 je patrná velká podobnost všech difrakčních záznamů vzorků ZnO(Cl)/V a ZnO(Cl)/V-CH i přes to, že materiály byly zpracovávány za různých podmínek. I zde je ve všech vzorcích patrný difrakční profil ZnO, jehož difrakční píky začínají od úhlu $2\theta = 30^\circ$ a jsou označeny symbolem „#“. I u těchto vzorků je přítomen pík patřící vermikulitové matici s $d = 0,154$ nm. Lze si povšimnout různých intenzit a šířek píků ZnO, tyto odchylky jsou pravděpodobně způsobeny rozdílnou velikostí částic nanokompozitních vzorků (Tab. č.2), rozdílnou velikostí krystalitů (Tab. č.6) a rozdílným množstvím poruch v částicích ZnO. U vzorků ZnO(Cl)/V_15/300, ZnO(Cl)/V_30/300 a ZnO(Cl)/V_N2_30/300 došlo u vermikulitu ke změně mezirovinné vzdálenosti z 1,444 nm na 1,223 nm, 1,111 nm a 1,217 nm, což lze přisuzovat parciální interkalaci ZnO do vermikulitu. Mezirovinná vzdálenost $d = 1,260$ nm původního

vermikulitu (V) poklesla i u těchto 3 vzorků, což napovídá úbytku mezivrstevní vody. Naopak u vzorků ZnO(Cl)/V-CH_15/300, ZnO(Cl)/V-CH-30/300 a ZnO(Cl)/V-CH_N2_30/300 došlo k nárůstu mezirovinné vzdálenosti vermikulitu a to na $d = 3,380$ nm, $3,522$ nm a $3,280$ nm. Tyto hodnoty jsou mnohem větší než $1,444$ nm a dokazují tak interkalaci chlorhexidinu do mezivrství vermikulitu (V). Interkalace je potvrzena difrakčními píky s hodnotami $d = 2,306$ nm, $2,310$ nm a $2,309$ nm. Přítomnost chlorhexidinu na povrchu vermikulitu je prokázána velkým množstvím difrakčních píků označených symbolem „*“.



Obrázek č. 32: Difrakční záznamy nanomateriálů z prekursoru (Cl)

V případě vzorku ZnO(Cl)/V_15/300 lze nalézt větší množství píků v intervalu 10° až 30° 2θ . Některé píky opět patří příměsi tremolitu, a to $d = 0,849$, $0,340$, $0,300$ nm. ZnO(Cl)/V_30/300 došlo k vymizení podstatné části píků v intervalu od 0° do 30° . To je zřejmě způsobeno změnou velikostí částic a částečnou deformací struktury. Mletím v ochranné dusíkové atmosféře se opět zachovává větší množství difrakčních píků, jak je patrné z difrakčního záznamu vzorku ZnO(Cl)/V_N2_30/300. U vzorků obsahujících chlorhexidin difrakční píky odpovídající tremolitu a vermikulitu v rozmezí 10° až 30° 2θ nejsou patrné, neboť jsou překryty intenzivnějšími píky chlorhexidinu.

Z uvedených difrakčních záznamů plyne, že původní materiál použitý k mechanické degradaci si i po této úpravě stále zachovává charakter kompozitního nanomateriálu. Difrakční záznamy materiálů ZnO(ac)/V a ZnO(Cl)/V při porovnání vzorků, které byly zpracovány za stejných podmínek se od sebe odlišují jen velmi málo, což platí rovněž pro hybridní nanokompozitní vzorky obsahující chlorhexidin.

Tabulka č.6: Velikost krystalitů ZnO.

Vzorek	Velikost krystalitů ZnO [nm]
ZnO(ac)/V_15/300	14,67
ZnO(ac)/V_30/300	14,82
ZnO(Cl)/V_15/300	12,44
ZnO(Cl)/V_30/300	11,97
ZnO(ac)/V-CH_15/300	15,83
ZnO(ac)/V-CH_30/300	15,14
ZnO(Cl)/V-CH_15/300	12,77
ZnO(Cl)/V-CH_30/300	11,55
ZnO(ac)/V_N2_30/300	15,28
ZnO(Cl)/V_N2_30/300	12,78
ZnO(ac)/V-CH_N2_30/300	15,40
ZnO(Cl)/V-CH_N2_30/300	12,07

V tabulce č.6 jsou uvedeny velikostí krystalitů ZnO pro jednotlivé vzorky. Pouze u nanokompozitních materiálu ZnO(ac)/V došlo k mírnému nárůstu velikosti krystalitů ve srovnání se vzorky ZnO(ac)/V_15/300 a ZnO(ac)/V_30/300. Nárůst velikosti činí 0,15 nm. U vzorků ZnO(Cl)/V_15/300 a ZnO(Cl)/V_30/300 došlo k poklesu velikosti krystalitů po delší době mletí o 0,5 nm. ZnO připravené z chloridu zinečnatého (Cl) má v těchto případech menší krystality než ZnO z dihydrátu acetátu zinečnatého.

U hybridních nanokompozitních vzorků ZnO(ac)/V-CH_15/300 a ZnO(ac)/V-CH_30/300 došlo rovněž ke snížení velikosti krystalitů a to o 0,69 nm, tyto vzorky jsou tvořeny většími krystality než ZnO(ac)/V_15/300 a ZnO(ac)/V_30/300. ZnO(Cl)/V-CH_30/300 má oproti ZnO(Cl)/V-CH_15/300 menší krystality o 1,22 nm, což je největší redukce napříč všemi vzorky. I u vzorků obsahujících chlorhexidin platí, že ZnO připravené z chloridu má menší krystality než z prekurzoru dihydrátu acetátu zinečnatého.

U nanokompozitních vzorků zpracovaných v dusíkové atmosféře platí, že ty z prekursoru acetátu zinečnatého mají větší krystality než ty z chloridu zinečnatého. Všechny vzorky zpracované v dusíkové atmosféře (mechanochemicky aktivované) mají krystality větší než ty, které byly zpracované při stejném čase a stejné rychlosti, ale v běžné atmosféře. Vzorky neobsahující chlorhexidin, tedy ZnO(ac)/V_N2_30/300 a ZnO(Cl)/V_N2_30/300 mají krystality větší než vzorky, které byly zpracovávány 15 minut a to ZnO(ac)/V_15/300 a ZnO(Cl)/V_15/300. Lze konstatovat, že mletí v běžné atmosféře vede ke snížení velikosti krystalitů ZnO u všech vzorků, zatímco mletí v ochranné atmosféře dusíku způsobuje jejich nárůst, a to bez ohledu na typ prekursoru ZnO.

ZÁVĚR

V rámci diplomové práce byl charakterizován vliv prekurzorů oxidu zinečnatého na výslednou strukturu, velikost a stabilitu částic nanokompozitních materiálů po jejich mechanické degradaci a mechanické aktivaci.

Teplota a tlak v průběhu mechanického zpracování roste, s delšími časy mletí tyto dvě veličiny dosahují vyšších hodnot.

Nanokompozitní materiál připravený z prekurzoru acetátu zinečnatého má menší velikost částic, než ten připravený z chloridu zinečnatého po 15 minutovém mletí. Po 30 minutovém mletí dochází u obou nanomateriálů k růstu velikosti částic. Nanočástice připravené z dihydrátu acetátu zinečnatého mají menší velikost částic. Nanokompozitní materiál s obsahem chlorhexidinu má rovněž menší částice v případě prekurzoru dihydrátu acetátu zinečnatého oproti chloridu zinečnatému. Po 30 minutovém mletí nanokompozitní materiál z acetátu opět zvětšuje velikost částic, zatímco z chloridu zinečnatého zmenšuje velikost svých částic.

Byl prokázán vliv ochranné atmosféry v průběhu mechanické degradace a mechanické aktivaci na aglomeraci. Většina vzorků zpracovaných v ochranné atmosféře dusíku má oproti zpracovaným v běžné atmosféře menší částice. Největšího rozdílu bylo dosaženo u vzorků s chlorhexidinem. Pouze u vzorku připraveného z chloridu zinečnatého a bez obsahu chlorhexidinu došlo k mírnému nárůstu velikosti částic v ochranné dusíkové atmosféře oproti běžné atmosféře, obecně lze konstatovat, že ochranná atmosféra dusíku snižuje aglomeraci částic.

Analýzy ζ -potenciálu prokázaly, že nanokompozitní materiál připravený z dihydrátu acetátu zinečnatého je stabilnější. Přidáním chlorhexidinu se celková stabilita bez ohledu na prekurzor oxidu zinečnatého zvýší a částice se stávají stabilními. Ochranná atmosféra dusíku u 3 vzorků snížila a u 1 zvýšila ζ -potenciál oproti vzorkům zpracovaných v běžné atmosféře. Ochranná atmosféra dusíku přispívá ke snižování stability zpracovaného nanokompozitního materiálu.

Všechny nanokompozitní vzorky si po mechanickém zpracování zachovaly vrstevnatou strukturu vermikulitu. Na vermikulitových částicích se nacházely nanočástice ZnO majoritně na jejich okrajích. Chlorhexidin vytváří homogenní vrstvu na povrchu vermikulitu a nanočásticích ZnO, také je interkalován v mezivrstvě vermikulitu. Celkový

podíl uhlíku ve vzorcích s chlorhexidinem se po žádném mechanickém zpracování nemění. Vermikulitové částice nanokompozitního materiálu připraveného z dihydrátu acetátu zinečnatého jsou různých tvarů s vlnitými, deformovanými okraji. Zpracování v ochranné atmosféře dusíku způsobuje zostření vermikulitových hran. Nanokompozitní materiál připravený z chloridu zinečnatého má vermikulitové částice rovněž nepravidelných tvarů, avšak s oblými okraji, které nejsou příliš zvlňené. Ochranná atmosféra dusíku nezpůsobila výraznou změnu tvaru vermikulitových částic oproti materiálu mechanicky zpracovávaných bez ochranné atmosféry.

Množství ZnO ve vzorcích, které nebyly zpracované v ochranné atmosféře dusíku, se po zpracování pohybuje v téměř stejných hodnotách. Po 30 minutovém zpracování dochází zpravidla k mírnému poklesu obsahu ZnO ve vzorcích a to i při mechanické aktivaci v ochranné atmosféře dusíku. Ochranná atmosféra dusíku přispívá k většímu úbytku nanočástic ZnO oproti mechanickému zpracování v běžné atmosféře.

Všechny vzorky si po mechanické a mechanochemické aktivaci zachovaly vrstevnatou strukturu vermikulitu. Ve všech vzorcích byly parciálně interkalovány nanočástice ZnO, a ve vzorcích obsahujících chlorhexidin byla prokázána jeho přítomnost v mezivrstvi i na povrchu vermikulitových částic. Při 30 minutovém mletí dochází k částečné deformaci struktury vermikulitu. Tuto deformaci lze snížit mletím v ochranné atmosféře dusíku. Lze konstatovat, že všechny vzorky byly mechanicky aktivovány, což se projevilo snížením velikosti krystalitů nanočástic ZnO.

Diplomová práce byla vypracována v rámci řešení projektu SP2020/08 “Hybridní jílová nanoplňiva pro antimikrobiální polymerní filmy”.

LITERATURA

- [1] Takacs L. *The historical development of mechanochemistry*, Chemical Society Reviews. 2013, Vol. 42, p. 7649–7659. DOI: 10.1039/C2CS35442J
- [2] Suslick, K.S. *Mechanochemistry and sonochemistry: concluding remarks*. Faraday Discuss. 2014, Vol. 170, p. 411-422. ISSN 1359-6640. DOI: 10.1039/C4FD00148F
- [3] Mio H, Kano J., Saito F., *Scale-up method of planetary ball mill*, Chemical Engineering Science. 2004, Vol. 59, p. 5909–5916.
- [4] Burmeister F. Ch., Kwade A., *Process engineering with planetary ball mills*, Chemical Society Reviews. 2013, Vol. 42, p. 7660–7667. DOI: 10.1039/C3CS35455E
- [5] Čech Ondřej. *Vliv podmínek mletí na nanostrukturované materiály*. Ostrava, 2018. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava.
- [6] Akshata G. Patil et.al. *Influence of planetary ball milling parameters on the mechanochemical activation of fly ash*. Powder Technology. 2015, Vol. 281, p.151-158.
- [7] Kratochvíl B., Švorčík V., Vojtěch D., *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [8] Šepelák V., Düvel A., Wilkening M., Becker K.-D., Heitjans P., *Mechanochemical reactions and syntheses of oxides*, Chemical Society Reviews. 2013, Vol. 42, p. 7507–7520. DOI: 10.1039/C2CS35462D
- [9] Koch, C.C. *The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review*. Nanostructured Materials. 1993, Vol. 2, No. 2, p. 109-129. ISSN 09659773. DOI: 10.1016/0965-9773(93)90016-5
- [10] Wan Y., Fan Y., Dan J., Hong C., Yang S., Yu F., *A review of recent advances in two-dimensional natural clay vermiculite-based nanomaterials*. Materials Research Express. 2019, Vol. 6, p. DOI: 10.1088/2053-1591/ab3c9e
- [11] Čech Barabaszová, K. and M. Valášková. *Characterization of vermiculite particles after different milling techniques*. Powder Technology. 2013, Vol. 239, p. 277-283. ISSN 00325910. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.01.053.
- [12] A.N. Nguuyen et.al. *Preparation and characterization of micron and submicron-sized*

vermiculite powders by ultrasonic irradiation. Applied Clay Science. 2013, Vol. 72, p. 9-17.

[13] Hongo T., Yoshino S., Yamazaki A., Yamasaki A., Satokawa S., *Mechanochemical treatment of vermiculite in vibration milling and its effect on lead (II) adsorption ability*. Applied Clay Science. 2012, Vol. 70, p 74-78.

[14] Pérez-Maqueda L.A., de Haro M.C.J., Poyato J., Pérez-Rodríguez J.L., *Comparative study of ground and sonicated vermiculite*. Journal of Materials Science. 2014, Vol. 39, p. 5347-5351

[15] Król A., Pomastowski P., Rafińska K., Railean-Plugaru V., Buszewski B. *Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism*. Advances in Colloid and Interface Science. 2017, Vol. 249, p. 37-52.

[16] Damonte L.C., Zélis Mendoza L. A., Soucase M.B., Hernández Fenollosa M.A., *Nanoparticles of ZnO obtained by mechanical milling*. Powder technology. 2004, Vol. 148, p. 15-19.

[17] Salah N., Habib S.S., Khan Z.H., Memic A., Azam A., Alarfaj E., Zahed N., Al-Hamedi S., *High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material*. International Journal of Nanomedicine. 2010, Vol. 6, p. 863-869.

[18] Amirkhanlou S., Ketabchi M., Parvin N., *Nanocrystalline/nanoparticle ZnO synthesized by high energy ball milling process*. Materials Letters. 2012, Vol. 86, p. 122-124.

[19] Khatirkar R.K. and B.S. Murty, *Structural changes in iron powder during ball milling*. Materials Chemistry and Physics. 2010, Vol. 123, p. 247-283. ISSN 02540584. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.04.004

[20] Martínez-Blanco D., Gorria P., Blanco J. A., Pérez M.J., Campo J., *Analysis of the diffraction-line broadening on nanostructured Fe: size-strain effect induced by milling and heating*. Journal of Physics: Condensed Matter. 2008, Vol. 20, p. 1-10.

[21] Indris S., Amade R., Heitjans P., Finger M., Haeger A., Hesse D., Grünert W., Börger A., Becker K. D., *Preparation by High-Energy Milling, Charakterization, and Catalytic Properties of Nanocrystalline TiO₂*. The Journal of Physical Chemistry B. 2005, Vol. 109. p. 23274-23278

- [22] Bégin-Colin S., Girot T., Caër G. Le, Mocellin A., *Kinetics and Mechanisms of Phase Transformations Induced by Ball-Milling in Anatase TiO₂*. Journal of Solid State Chemistry. 2000, Vol. 149, p. 41-48.
- [23] Vdovič N., Jurina I., Škapin S. D., Sondi I., *The surface properties of clay minerals modified by intensive dry milling-revisited*. Applied Clay Science. 2010, Vol. 48, p. 575-580.
- [24] Holeksová Denisa. *Povrchová stabilita nanomateriálů na bázi oxidu zinečnatého*. Ostrava, 2018. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava.