PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI MIKRO A NANOVRSTEV

Michna · Novotný Švorčík · Kolská · Lyutakov

PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI MIKRO A NANOVRSTEV

Štefan Michna Jan Novotný Václav Švorčík Zdeňka Kolská Oleksiy Lyutakov



EVROPSKÁ UNIE Evropské strukturální a investiční fondy Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO

ROZVOLČR

Vývoj nových nano a mikro povlaků na povrchu vybraných kovových materiálů -NANOTECH ITI II. Registrační číslo projektu: CZ.02.1.01/0.0/0.0/18_069/0010045

Autoři:

prof. Ing. Štefan Michna, Ph.D.

doc. PhDr. Jan Novotný, Ph.D.

prof. Ing. DrSc. Václav Švorčík

prof. Ing. Kolská Zdeňka, Ph.D.

Mgr. Oleksiy Lyutakov, Ph.D.

Recenzenti:

prof. Dr. Ing. Libor Beneš, IWE

prof. Ing. Ivan Lukáč, Ph.D

Předtisková příprava a obálka:

Ing. Michal Michna

© Š. Michna, J. Novotný, V. Švorčík, Z. Kolská, O. Lyutakov 2022 ISBN 978-80-7561-393-6

Obsah

1	NAI	NOTECHNOLOGIE A NANOMATERIÁLY	7
	1.1 D	EFINICE	7
	1.2 H	ISTORIE	11
	13 S'	TRUKTURY A NANOSTRUKTURY UHI ÍKU	15
	1.5 5	Grafit	15
	1.3.1	Diamant	16
	1.3.3	Fullerenv	17
	1.3.4	Uhlíkové nanotrubice	19
	1.3.5	Nanotrubky s diamantovým povlakem	21
	1.3.6	Grafen [5, 6]	22
	1.3.7	Aerografit [7]	27
	1.3.8	Twistron [8, 9]	27
	1.3.9	Nanosvaly [10]	29
	1.4 P	ŘÍRODNÍ NANOSTRUKTURY A JEJICH POUŽÍTÍ	30
	1.4.1	Nanocelulóza [11, 12]	30
	1.4.2	Nanocelulóza ve spojení s PLA [11, 12]	30
	1.5 N	ANOSTRUKTURY Z KOVŮ A JEJICH SLITIN	32
	1.5.1	GMR	32
	1.6 N	ANOKOMPOZITY	33
	1.6.1	Typy nanočástic	34
	1.6.2	Nanokompozitní materiály	36
	1.7 N	ANOKOMPOZITNÍ POVLAKY	40
	1.7.1	Vývoj nových vícevrstvých nano- a mikropovlaků na bázi PTFE	
	. – .	pro hliníkové materiály	47
	1.7.2	Povlak na bázi PTFE s přídavkem nanočástic TiO2 [22]	60
	1.7.3	Výzkum nové kompozitní mikrovrstvy TiAlN(C, O) pomocí magne- tronového naprašování	69
	1.7.4	Výzkum nové nanokompozitní multivrstvy typu TiAlCN-TiAlN	80
	1.8 N	ANOCHEMIE, MINISTROJE A MINIROBOTI	90
	1.9 Z	DRAVOTNÍ RIZIKA NANOTECHNOLOGICKÝCH PROCESŮ	95
	Literatu	ra	96

2	ANA DO	ALÝZA IMPLANTACE DRUHÉHO MATERIÁLU POVRCHOVÉ VRSTVY KOVOVÉ MATRICE	99
	ÚVOD.		99
	2.1 L	ITERÁRNÍ REŠERŠE	99
	2.2 IO	ONTOVÁ IMPLANTACE	101
	2.2.1	Vliv iontové implantace na tření a opotřebení	101
	2.2.2	Urychlovač 6 MV Tandetron	102
	2.2.3	Základní materiál	
	2.3 P	ŘÍPRAVA VZORKŮ	103
	2.3.1	Chemické složení základního materiálu	
	2.3.2	Mikroskopické hodnocení	
	2.4 IN	MPLANTACE VZORKŮ A JEJÍ PRŮBĚH	106
	2.5 P	OUŽÍTÉ ANALYTICKÉ METODY	107
	2.6 V	ÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ	109
	2.6.1	TEM analýza	109
	2.6.2	SEM a EDS analýza	111
	2.6.3	GDS analýza	116
	2.6.4	XRD analýza	117
	2.6.5	Mikrotvrdost	118
	2.6.6	Tribologický test	119
	2.6.7	AFM analýza	
	2.6.8	Výsledky AFM analýzy	124
	ZÁVĚR		125
	Literatu	ra	126
3	PŘÍ STF	PRAVA A VLASTNOSTI NANOVRSTEV (NANO- RUKTUR) UŠLECHTILÝCH KOVŮ NA PODLOŽCI	E129
	Úvod		130
	3.1 K	ovové nanostruktury - vlastnosti, aplikace a principy přípravy	132
	3.2 N	ěkteré příčiny výjimečného chování kovových nanostruktur	134
	3.3 V	ybrané principy přípravy kovových nanostruktur	135

	3.4	Vybrané výsledky naší skupiny z oblasti přípravy a charakterizace	mikro
	;	a nanovrstev kovů	138
	3.4.1	Au nanovrstvy na polymerních substrátech	138
	3.4.2	2 Au nanovrstvy na skleněném substrátu	141
	3.4.3	B Transformace kovových nanovrstev působením zvýšené teploty	144
	3.4.4	Příprava Au nanodrátů na periodicky strukturovaném polymeru	150
	3.4.5	Kovové nanovrstvy pro senzory plynů, pesticidů, těžkých kovů, enantio- pro charakterizaci a detekci léčiv a senzory asociovaných nádorových bu	•merů 1něk.158
	3.4.6	6 Kovové nanovrstvy jako fotokatalyzátory chemických reakcí - štěpen sluncem	í vody 168
	3.4.7	7 Vliv kovových nanostruktur na adhezi a proliferaci buněk a bakterií n podložce	ıa 172
	Závěr		185
	Literat	ura	186
4	PO NA	JVRCHOVE MODIFIKACE MATERIALU A STANOVEĽ upda ných povidchových na astností	NI 101
	VY	YBRANYCH POVRCHOVYCH VLASINOSII	191
	Úvod		191
	4.1	Přípravy nanostrukturovaných povrchů	192
	4.2	Charakterizace nanostrukturovaných povrchů	195
	4.3	Stanovení vybraných povrchových vlastností	196
	4.3.1	Elektrokinetická analýza	
	4.3.2	2 Stanovení specifického povrchu a porozity materiálů	211
	Závěr		219
	Literat	ura	220

1 NANOTECHNOLOGIE A NANOMATERIÁLY

Š. MICHNA¹, J. NOVOTNÝ¹, I. HREN¹, L. MICHNOVÁ¹, V. ŠVORČÍK^{1,2}

¹Fakulta strojního inženýrství Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, Pasteurova 3334/7, 400 01 Ústí nad Labem, Česká republika

²Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha, Česká republika

1.1 DEFINICE

Nanotechnologie jsou skupina intenzivně rozvíjejících se oborů, které využívají pozoruhodného pokroku v technologii kontroly struktury materiálů v rozměrech, jež se blíží velikosti jednotlivých molekul, a jejich organizovaných celků nebo supra molekulárních struktur. Nanometrické měřítko v zásadě vytváří možnosti pro nové materiály, které lze využít ke konstrukci zařízení a systémů. Nanotechnologie obvykle odlišujeme od nanovědy, která takovou technologii umožňuje. Nanověda je v podstatě výzkum jevů a materiálových vlastností na nanometrické úrovni (v oblasti 0,1 až 100 nm). Jedná se o vědní oblasti na průsečíku fyziky, pevné fáze, chemie, inženýrství a molekulární biologie. Nanotechnologie využívají získané vědomosti a znalosti k vytváření nových materiálů a struktur s novými a leckdy neobvyklými vlastnostmi [1].

Oblast nanosvěta leží mezi světem atomů a současným reálným světem. Je to území částic a struktur v rozměrovém oboru od přibližně 0,1 nm do 100 nm, které nebylo v minulosti středem přílišné pozornosti. Nanostruktury, které jsou základními prvky nanomaterialů, jsou dostatečně malé na to, aby se v nich mohly uplatňovat kvantové jevy. Jsou však i tak rozměrné, že aplikace zákonů kvantové mechaniky při zkoumání jejich vlastností nemá význam. Dnes již rozumíme individuálním vlastnostem atomů, ale prozatím málo rozumíme tomu, jak se chovají jejich seskupení a jak vznikají jejich někdy neočekávané vlastnosti. V současné době však nejde pouze o poznání a charakterizování jevů, které se v nanosvětě projevují, ale i o praktické využití nových a neobvyklých vlastností nanomateriálů, nanosystémů a nanozařízení, které se snažíme cíleně vytvářet a spojovat v zařízení a výrobky reálného viditelného spektra nebo v objekty větších rozměrů (od stovek mikronů až po několik desítek cm) [1].

Jako nanotechnologie se obecně označuje technický obor, který se zabývá tvorbou a využíváním technologií v měřítku řádově nanometrů (obvykle přibližně 1 až 100 nm). Nanotechnologie je v podstatě nauka o materiálech o rozměrech nanometrů. Definice pojmu nanotechnolgie se však u různých autorů liší. Nanotechnologie je studium a použití materiálů, zařízení a systémů o rozměrech řádově nanometrů (Obr. 1-1). Nanotechnologie je populární termín pro vytváření a využití funkčních struktur s minimálně jedním charakteristickým rozměrem měřeným v nanometrech. Nanotechnologie si lze představit jako všezahrnující popis aktivit na úrovni atomů a molekul, které mají uplatnění v reálném světě. Nanotechnologie je rozvíjející se obor výzkumu a vývoje zaměřený na řízení struktury materiálů v nanorozměrech (0,1 až 100 nm).



Obr. 1-1 Nanovlákna jsou tisíckrát tenčí než lidský vlas, uměle obarvený snímek ukazuje pro porovnání zrnka pylu lilie ležící na nanotextilii [1].

Nanotechnologie je rovněž skupina rozvíjejících se technologií (technologie v pevném stavu, biotechnologie, chemické technologie aj.), které metodami shora dolů (top-bottom) a zdola nahoru (bottom-up) konvergují k nanorozměrům. V současné době sestává nanotechnologie ze čtyř hlavních oblastí, a to z nanoelektroniky, nanomateriálů, molekulární nanotechnologie a mikroskopů pracujících s rozlišitelností v nanometrech.

Nanomateriály se vyznačují následujícími společnými znaky:

Stavebními jednotkami jsou nanočástice s definovanými vlastnostmi: rozměry, tvarem, atomovou strukturou, krystalitou, mezifázovým rozhraním, homogenním/heterogenním složením a chemickým složením. Rozměry jsou limitovány v oblasti od molekul k pevným částicím menším než 100 nm. Vlivem malých rozměrů v některých případech počet povrchových atomů převyšuje počet atomů ve vnitřním objemu.

- Tyto stavební jednotky jsou uspořádány v makroskopických multi-klastrových materiálech s velmi různorodým topologickým pořádkem. Chemicky identické částice mohou být těsně uspořádány a kompaktovány za vzniku hranic zrn. Částice mohou být oddělené nebo spojené koalescencí či podložkou a mohou vytvářet nanodrátky, nanotrubice, nanokompozity, keramické nebo jiné tenké filmy nebo vrstvy.
- Stavební jednotky a jejich topologie mohou sloužit pro vytváření rozměrnějších materiálů vhodných pro technické aplikace.

Nanotechnologie jsou interdisciplinární a **průřezové technologie**. Rozvíjí se v řadě **oblastí**, například [1]:

- Oblast nanomateriálů je zaměřena na zkoumání a vývoj nových druhů materiálových systémů, jejichž podstatné vlastnosti vyplývají z rozměrů jejich složek v nanometrech.
- Nanochemie se zabývá vytvářením a modifikací chemických systémů, jejichž funkčnost pramení z jejich nanorozměrů. Supramolekulární funkční systémy představuji materiálový základ nových látek.
- *Nanoelektronika* zkoumá různé strategie využití elektronických vlastností nanostruktur v celé řadě aplikací budoucích informačních technologií.
- Nanooptika (nanofotonika) pokládá základy optických vysokorychlostních komunikačních technologií, nových zdrojů laserového světla a optických systémů pro široké použití.
- *Nanovýroba* zkoumá a vyvíjí metody technologie výroby struktur, vrstev a systémů v nanorozměrech.
- Nanobiotechnologie (bionanotechnologie) se zabývají využitím biologických nanosystémů v technických systémech, od senzorové technologie po fotovoltaika. Používají též nanotechnologické postupy při zkoumání biologických systémů, z čehož budou mít velký prospěch zejména oblasti lékařské techniky a molekulární diagnostiky.
- Nanoanalytika rozvíjí analytické metody a nástroje pro zkoumání a pochopení základních jevů a pro charakterizování výrobků. Objev skenovacího tunelovacího mikroskopu (STM) a mikroskopu atomových sil (AFM) v osmdesátých letech minulého století odstartoval rozvoj nanovědy a nanotechnologií.

Vědecké zkoumaní nanotechnologií, tj. nanověda, je již velmi intenzivní, zatímco praktická aplikace výsledků vědeckého badání je v mnoha oblastech stále ještě v počátcích. Jsou však oblasti, ve kterých jsou aplikace nanotechnologií již do určité míry rozvinuty, v jiných oblastech se průnik nanotechnologií teprve očekává. Některé současné aplikace nanotechnologií a jejich předpokládaný vývoj je zřejmý z následujícího přehledu.

Potenciální využití nanotechnologií v blízké budoucnosti:

- Displeje z organických, světlo emitujících diod (OLED).
- Fotovoltaické tenké vrstvy přeměňující světelné záření v elektrický proud.
- Povlaky odolné vůči poškrábání mající samočisticí schopnosti.
- Textilie odolné vůči zašpinění mající schopnost regulovat teplotu.
- Inteligentní oděvy schopné monitorovat puls a dýchání.
- Lehké a pevné trubkové rámy.
- Kyčelní náhrady z biokompatibilních materiálů.
- Nátěry chránící před korozí obsahující nanočástice.
- Termochromní skla regulující intenzitu procházejícího světla.
- Magnetické vrstvy pro paměťová média.
- Palivové články využívající uhlíkové nanotrubice.
- Kochleární implantáty.
- Polovodičové čipy a mikroelektronické aplikace.
- Katalýza chemických procesů (analýza pomocí Au).
- Keramika, lehké slitiny, oxidy kovů a jiné kovové sloučeniny, ferity, magnety.
- Pokrytí, barvy, pigmenty, plasty, plniva, obaly pro potraviny, nesmáčivá úprava povrchů.
- Polymerní kompozitní materiály s vylepšenými mechanickými vlastnostmi (antibakteriální plasty, antibakteriální boty).
- Transparentní kompozitní materiály, UV filtry s TiO2, ZnO.
- Spalovací komory, plynové senzory, bateriové elektrody.
- Nanočárový kód.
- Hroty pro mikroskopy se skenující sondou.
- Čištění enzymů a farmaceutik.
- Medicínské aplikace, kontrastní látky, hypertermie, cílená likvidace tumorů, detoxikace krve.
- Enviromentální aplikace oblast čištění vod.
- Senzorika a bezpečnostní problematika tlakové a tepelné senzory ve stavebních materiálech.
- Elektronika vysokokapacitní záznamová média.
- Fotomateriály, fotočlánky, palivové články, vysokokapacitní baterie.
- Automobilový průmysl palivo pro airbagy, super tvrdé nepoškrabatelné laky.
- Stavebnictví izolační materiály nové generace, samočisticí fasádní nátěry.
- Kosmický průmysl katalyzátory, odolné povrchy satelitů.

1.2 HISTORIE

Již dávno přidávali skláři pro dosažení zajímavých barevných efektů do skel prášky z kovů a jiných látek, zejména ze zlata, stříbra, zinku, kadmia, síry a selenu. Jak se v nedávné době ukázalo, byly mezi nimi i částice v rozměru nanometrů, které způsobovaly unikátní barevnosti skel. Známé jsou tzv. Lykurgovy poháry pocházející asi ze 4. století našeho letopočtu, jejichž část se nachází v britském muzeu v Londýně. Obsahují nanočástice slitiny na bázi Au-Ag (v poměru 3:7). Není však známo, jakou technologii výroby těchto pohárů a podobných artefaktů římští skláři používali. Dalším příkladem je výsledek analýzy lesklé glazované keramiky z 13. až 16. století, u které se zjistilo, že lesk vyvolává dekorativní kovový film o tloušťce 200 až 500 nm obsahující kovové (stříbrné) sférické nanokrystaly rozptýlené v matrici bohaté na křemík, přičemž ve vnější vrstvě filmu o tloušťce 10 až 20 nm se kov nenachází. Kompozitní struktura má optické vlastnosti závislé jak na rozměru částic, tak na matrici. Lesklá vrstva byla zřejmě prvním nanostrukturním filmem reprodukovatelně vyráběným člověkem.

Keramika z italské Umbrie byla v 15. a 16. století pro své nádherné barvy vysoce ceněna po celé Evropě. Tým vědců z univerzity v Perugii vedený Brunem Brunettim zjistil, že glazury renesanční keramiky obsahují částice mědi a stříbra o průměru 5 až 100 nm a splňují tak kritérium pro zařazení mezi nanomateriály. Kovové nanočástice odrážejí světlo ze svého povrchu bez toho, že by jej rozptylovaly, a výsledkem je jedinečný metalizovaný efekt. Postup při výrobě takových glazur se zachoval v knize italského autora Cipriana Piccolpassa z roku 1557. Soli mědi a stříbra míchali hrnčíři s °Ctem, okrem a jílem. Touto směsí pak natírali nádoby, které už měly na svém povrchu jednu vypálenou glazuru. Dalším vypalováním při konstantní teplotě dosáhli jedinečné metalízy.

V roce 1861 jako první popsal suspenzi obsahující částice o rozměrech 1 až 100 nm britský chemik Thomas Graham a nazval ji koloidním systémem. Koloidní systémy byly intenzivně studovány významnými vědci (Rayleigh, Maxwell, Einstein) zejména na přelomu 19. a 20. století, později dokonce vznikl i nový obor koloidní chemie. Velmi známým příkladem nanomateriálů jsou saze, které se vyrábějí nedokonalým spalováním organických látek bohatých na uhlík. Průmyslová výroba sazí je stará více než 100 let. Jsou to částice amorfního uhlíku o velikosti 10 až 500 nm. Celosvětově se jich vyrábí asi 6 milionů tun a patří k jednomu z dosud nejpoužívanějších nanomateriálů. Přibližně 90 % vyrobených sazí se používá v gumárenském průmyslu a pro výrobu technické pryže (hadice, řemeny, pryžové kabely, barvy aj.).

V současné době chemická katalýza urychluje denně tisíce chemických přeměn, jako jsou například rafinace ropy na benzín, přeměna levného grafitu na syntetický diamant pro nástroje, uplatňuje se i při výrobě léků a polymerů atd. Při zkoumání katalyzátorů moderními prostředky bylo zjištěno, že řada z nich má vysoce uspořádané kovové a keramické nanostruktury obsahující nanopóry. Tyto materiály jsou jak přírodní, tak syntetické a používají se nejen ke katalýze, ale i při absorpci a separačních technologiích.

Nejznámější jsou zeolity obsahující rovnoměrné póry o velikosti 2 až 100 nm, jejichž průmyslová aplikace započala v roce 1959. Používají se např. při katalytickém krakování, hydrokrakování, hydroizomeraci, alkylaci benzenu atd.

Příklady využití nanočástic (nanoprecipitátů) lze nalézt i v metalurgii. V roce 1906 byly poprvé sledovány precipitační změny doprovázející vytvrzování hliníkových slitin stárnutím. Podstatu procesu objasnili a zaznamenali Guinier a Preston v roce 193 pomocí rentgenového záznamu, kdy zjistili přítomnost mikrostrukturních objektů v materiálu. Dnes víme, že jemné precipitáty zodpovědné za zpevnění (například ve slitině Al-4%Cu) jsou klastry atomů Cu vytvářející tzv. Guiner-Prestonovy zóny. Vysoká žárupevnost nízkolegovaných °Celí a jejich dlouhodobá životnost v energetických zařízeních při vysokých teplotách a tlacích je dosahována precipitačním zpevněním železné matrice částicemi (např. karbidu vanadu) o průměru 20 až 100 nm a interakcí dislokací s těmito částicemi Orowanovým mechanismem. Optimální vzájemná vzdálenost a velikost částic je ovlivňována chemickým složením a tepelným zpracováním materiálu.

Přehled stručné historie nanotechnologie [3]:

1959	Richard Feynman předkládá první vizi nanotechnologie
1960	Ve sborníku Caltech vychází Feynmanova hypotéza o možnosti budování nanosystémů
1973	Teorie uspořádání molekul
1980	Snímací tunelový mikroskop (STM) je schopen zhotovovat snímky jednotlivých atomů na povrchu materiálu
1981	První článek o nanotechnologiích ve vědeckém časopise
1983	Řetězová reakce v polymeru
	Vytvořen první umělý chromozom
1985	Objev buckminsterfullerenu
	Rezonanční tunelový prvek s kvantovým efektem
1986	Poprvé zaznamenány jednotlivé kvantové skoky v atomech
	Založen Foresight Institute
1986	Eric Drexler vydal knihu Stroje stvoření
1988	Vypracována metoda identifikace osob podle DNA z jediného vlasu
1989	První přenos lidského genu pomocí virového vektoru
1990	Pomocí tunelového skenovacího mikroskopu napsal tým vědců na niklový plát 35 xenonovými atomy písmena
	IBM – metoda sériové výroby buckminsterfullerenu

1991	Pomocí ohybu rentgenových paprsků vznikl první snímek molekul fullerenu
	rubidiem jsou supravodivé
	Založen Institute for Molecular Manufacturing
1992	Drexlerova kniha Nanosystémy
	První úplné mapy struktury dvou lidských chromozomů
	Prototyp kvantového hradla
1993	Výpočty na superpočítači potvrdily Feynmanovu a Gell-Manovu teorii kvantové chromodynamiky
	První nanodráty, řetízky silné pouze několik nanometrů
1995	Demonstrováno vedení elektrického proudu jednou molekulou
	Založena společnost <i>Nanocor</i> zabývající se vývojem nanokompozitních materiálů
	Ed Regis vydal knihu Nano
1997	Založena společnost <i>Zyvex</i> – první firma zabývající se konstrukcí nanomechanismů
2000	Rozluštění lidského genomu
	První nanomotorek na bázi DNA (Bell Labs)
	Americký prezident Bill Clinton vyhlašuje program National Nanotechnology Initiative
2001	Tranzistor z nanotrubiček (IBM)
	První nanolaser, zaklad pro optický přenos dat v inteligentních nanosystémech
	Logický obvod v jedné molekule, tvořený dvěma tranzistory
2003	Překročena hranice 50 nm
	První klon člověka
2004	První komerčně vyráběný nanotechnologický produkt
2008	Vývoj hybridního nanopočítače
2010	Položeny základy nanovýroby
2011	První molekulární nanosystém s vlastní inteligencí (assembler)
2015	OSN schvaluje celosvětový Protokol, zabraňující zneužití nanotechnologie
2025	Nástup nanopočítačů, nanomedicíny a ekonanotechnologie
	Umělá inteligence dosahuje úrovně lidské
2030	Kvantové počítače
2040	Počítače splývají s programem

První průkopníci nanotechnologie

Richard Philips Feynman (Obr. 1-2) se narodil v New Yorku 11. května 1918. Studoval na MIT a Princetonské univerzitě. Během války pracoval na projektu atomové bomby. V roce 1945 byl jmenován profesorem teoretické fyziky na Cornellově univerzitě a od roku 1950 působil jako profesor na CALTECH, kde oblast Feynmanových výzkumů spadala do oblasti kvantové mechaniky, konkrétně kvantové elektrodynamiky. Vytvořil tzv. Feynmanovy diagramy, které jsou grafickým vyjádřením matematických vztahů, které popisují chování systémů interagujících částic. Feynman zasáhl takřka do všech problémů moderní fyziky: předpověděl existenci vnitřní struktury protonu a neutronu (partony), matematicky popsal chování kapalného hélia, zabýval se teorií prostoročasu na úrovni elementárních částic, předestřel vizi kvantového počítače, přispěl k teorii kvantové chromodynamiky atd. Je nositelem Nobelovy ceny za fyziku (rok 1965). V roce 1959 Feynman na své přednášce v CALTECH předestřel svojí vizi, kde hovořil o oboru, v němž bylo vykonáno ještě málo, ale jenž v principu může zaznamenat obrovský rozvoj. Hovořil také o problému, jak připravovat systémy o velmi malých rozměrech a kontrolovat jejich vlastnosti. Po tomto úvodu předložil legendární otázku, proč bychom nemohli na špendlíkovou hlavičku zapsat všech 24 dílů Encyklopedie Britannica. Feynman dokazuje, že nám tomu přírodní zákony nebrání a nabízí i odpověď, jakým způsobem text na tak malou plochu napíšeme. Netvrdí, že to bude zcela snadné, ale nepochybuje, že příští generace se s touto výzvou vypořádá. Feynman předpokládal, že veškeré informace, které člověk nashromáždil ve všech knihách světa, mohou být zapsány ve formě krychličky, jejíž hrana měří 0,1 mm! Od možnosti zápisu informací se Feynman dostává k možnosti ovlivňovat na této atomární úrovni chemické reakce. Předkládá otázku, zda najdeme nějakou fyzikální cestu, jak syntetizovat libovolnou chemickou látku, a ptá se, jakým způsobem lze zlepšit rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu. Manipulace s atomy tvoří jádro Feynmanovy přednášky. Na tyto otázky odpověděl později rozvoj STM. V závěru přednášky Feynman vyzval vědecký svět, aby začal "dobývat nanosvět".



Obr. 1-2 Richard Philips Feynman [1]

Kim Eric Drexler (Obr. 1-3) se narodil 25. dubna 1955 v Oaklandu (Kalifornie, USA). Feynmanovy myšlenky byly popularizovány v 80. a 90. letech zejména díky úsilí právě K. E. Drexlera, a to v jeho knihách "Stroje stvoření: Nástup éry nanotechnologie" a "Nanosystémy". Rozpracoval myšlenku nanotechnologické revoluce a popsal svět miniaturních umělých systémů, jakýchsi neuvěřitelně malých stroječků neboli nanorobotů, které se budou podobat živým organismům nejen schopností reprodukce, ale i vzájemnou komunikací a sebezdokonalováním, přičemž jejich velikost se bude pohybovat na molekulární úrovni. Dále se také zabývá budoucností těchto technologií, a to až ve filozofickém rozměru, a možnostmi jejich zneužití, v tomto směru je však Drexler spíše optimistou.



Obr. 1-3 Kim Eric Drexler [2]

Herold Kroto, Richard Smalley a Robert F. C. Kenneth v roce 1985 objevili fullereny (novou formu uhlíku) a získali Nobelovu cenu za chemii. Gerd Karl Binning a Heinrich Rohrer ukázali v roce 1981 možnosti skenovacího tunelového mirkoskopu (STM) pro sledování světa atomů. James Gimzewski je průkopníkem výzkumu elektrických kontaktů s izolovanými atomy a molekulami, k čemuž využil STM. George Whitesides a jeho pracovní skupina dodnes pracují v několika oblastech nanotechnologie jako biochemie, výzkum materiálů, katalyzátory, fyzikální organická chemie aj. Sumio Iijima v roce 1991 objevil nanotrubice. Ray Kurtzweil, autor knihy Věk inteligentních strojů, na konferenci *The 200 Foresight Conference on Molecular Nanotechnology* předeslal, že do konce tohoto století nebude existovat rozdíl mezi strojem a lidskou bytostí.

1.3 STRUKTURY A NANOSTRUKTURY UHLÍKU

V současné době se nanotechnologie sestává ze čtyř hlavních oblastí: nanoelektroniky, nanomateriálů, molekulární nanotechnologie a mikroskopů. Nanotechnologie umožňují nejen velice přesně určit umístění atomu, ale i vazby, které naváže s okolními atomy. Díky

tomu můžeme vytvořit strukturu z velice pevných kompaktních částic, s nejpevnějšími možnými vazbami. Jako ideální se zatím ukazuje uhlík. Uhlík je typický nekovový prvek, který se v elementárním stavu jako minerál vyskytuje v přírodě ve dvou základních modifikacích (grafit, diamant) a v posledních přibližně 20 letech byly laboratorně vytvořeny jeho další modifikace.

1.3.1 Grafit

Grafit (Obr. 1-4 a Obr. 1-5, starší název tuha) je tvořena uhlíkem krystalizujícím v šesterečné soustavě a patří mezi nejměkčí známé nerosty. Této vlastnosti se využívá např. při výrobě tužek, kde mletá tuha tvoří základní složku tyčinky určené pro psaní a kreslení.



Obr. 1-4 Mřížka grafitu [3]



Obr. 1-5 Minerál grafit [3]

1.3.2 Diamant

Diamant (Obr. 1-6 a Obr. 1-7) je tvořen uhlíkem krystalizujícím v soustavě krychlové a je nejtvrdším a velmi cenným přírodním nerostem.



Obr. 1-6 Mřížka diamantu [3]



Obr. 1-7 Minerál diamant [3]

1.3.3 Fullereny

Jako fullereny (Obr. 1-8) se označují nově objevené sférické molekuly složené z pěti nebo častěji šestičlenných kruhů atomů uhlíku. Prostorově jsou tyto molekuly uspořádány do kulovitého tvaru a jsou mimořádně odolné vůči vnějším fyzikálním vlivům. Zatím nejstabilnější známý fulleren je molekula obsahující 60 uhlíkových atomů. Fullereny se uměle připravují pyrolýzou organických sloučenin laserem. Za objev a studium vlastností fullerenů byla v roce 1996 udělena Nobelova cena Robertu F. Curlovi, Richardu E. Smalleymu a Haroldu W. Krotoovi. Fulleren byl pojmenován podle R. Buckminister Fullera, který však není fyzik, ale architekt a podobné struktury používá při konstrukcích výstavních stánků.



Obr. 1-8 Šedesátiatomový uhlíkový fulleren [3]

Když atomy uhlíku vhodně rozmístíme, vznikne velice pevný uhlíkový útvar nazývaný fulleren, což je v podstatě molekula uhlíku C_{60} (tvořena šedesáti atomy), která při velkém zvětšení vypadá jako fotbalový míč sešitý z šestiúhelníkových a pětiúhelníkových kousků. Fulleren nemusí být jen kulový, může být i podlouhlý, což se podařilo prokázat Japonci jménem Iijíma v roce 1991. Jak kulatý, tak podlouhlý fulleren vykazuje pevnost směle konkurující diamantu, je supravodivý a podlouhlý, trubkovitý typ je vhodný pro výrobu materiálů pevnějších než cokoli, co bylo zatím použito (přibližně 50 až 100 krát pevnějšího než °Cel). V roce 1991 byla vynalezena nová metoda výroby fullerenu, která poskytla mimo jiné základní vědomosti o jejich struktuře, což je nezbytné pro realizaci výrobního procesu ve větším měřítku. Tato metoda syntézy spočívá v hoření uhlovodíkového paliva při podtlaku a umožnila i přípravu vyšších fullerenů. Nejsnáze a nejlevněji se stále vyrábí C_{60} (100 USD/gram, čistota C nad 99,9 %).

Původně fulleren C_{60} vyráběli (H. W. Kroto) metodou odpařování grafitu v heliu s použitím laseru. Tento proces nebyl kontrolovatelný a nebylo tak možné vyrábět větší množství, které je potřeba ke komerčnímu využití. Odpařením grafitových elektrod v heliu za nízkého tlaku bylo získáno přibližně 100 mg čistého materiálu za den. Tím se otevřely zcela

nové možnosti pro průmyslové využití. V blízké budoucnosti by se mělo vyrábět několik desítek tun ročně a cena by tak klesla až na 0,20 USD/gram. Od objevu fullerenů a jejich vlastností probíhá výzkum jejich uplatnění v nanotechnologiích, nanomedicíně a biologických aplikacích. Byly podány důkazy o tom, že C_{60} je supravodivý, a v současnosti se zkoumá, zda lze C_{60} využit ve fotosyntetických aplikacích (např. ve fotovoltaických zařízeních). Fullereny a jejich deriváty jsou komerčně přístupné a vyrábí je řada firem (například 45 až 190 USD/gram a C_{70} (Obr. 1-9) ve třech jakostech za cenu 400 až 525 USD/gram [8]).



Obr. 1-9 Různé typy fullerenu z hlediska počtu atomu uhlíku [3]

Fullereny se vyznačují mnoha velmi zvláštními vlastnostmi. Pokud do nich uzavřeme nějakou molekulu, je s obsahem nerozlučně spjata, ale není na něj chemicky vázána a nemůže integrovat s vnějším světem, takovým molekulám se říká endohedrické. Do větších fullerenů je možné umístit i víceatomové molekuly. Uvažuje se o možnosti touto cestou přenášet do organismu molekuly léčiv nebo ukládat do fullerenů radioaktivní atomy. Nejrůznější atomy mohou být navázány na povrchu fullerenů, jedná se o tzv. exohedrické molekuly. Příkladem může být $C_{60}F_{60}$, se kterým se počítá jako s perspektivním mazadlem. V kombinaci s alkalickými kovy u nich byla pozorována supravodivost (tzv. interkalované fullereny), například K_3C_{60} , Rb_3C_{60} , Cs_3C_{60} vykazují supravodivost při nízkých teplotách až do ~30 K, což je mnohem vyšší teplota než u ostatních molekulárních supravodičů (~10 K).

Jiné možné využití fullerenů je v °Chranných sklech. Při intenzivním osvětlení totiž C_{60} zvyšuje absorpci, a tím udržuje množství prošlého světla na nízké hodnotě. Z molekul C_{60} lze vypěstovat krystaly s krychlovou symetrií, tzv. fullerity (Obr. 1-10). Teoreticky by fullerity mohly být jedinou opravdu čistou krystalovou formou uhlíku, neboť na jejich povrchu nevznikají žádné nenasycené vazby, na které by se vázaly cizí atomy z okolní atmosféry.



Obr. 1-10 Zkrystalizovaný fulleren C₆₀ (Buckminsternfulleren) [15]

1.3.4 Uhlíkové nanotrubice

Uhlíkové nanotrubice lze považovat za protažené fullereny a pravděpodobně provedou v technologickém vývoji 21. století revoluci. Jejich mechanické, elektronické, tepelné a optické vlastnosti jsou výrazně lepší než u obvykle používaných materiálů, mez pevnosti dosahuje 30 až 60 GPa a Youngův modul pružnosti 1 TPa.

V současně době se pro výrobu uhlíkových nanotrubic používá tří hlavních technologií:

- výboj elektrického oblouku spočívá ve vytvoření elektrického oblouku mezi dvěma grafitovými elektrodami, z nichž jedna je obvykle naplněna katalytickým kovovým práškem (Ni, Fe, Co) v atmosféře helia;
- laserová ablace používá k odpaření grafitového terče laseru;
- chemická depozice par používá při reakci s uhlovodíkovým plynem jako katalyzátor kovové nanočástice při teplotách 500 až 900 °C.

Výsledná struktura jednostěnných uhlíkových nanotrubic závisí na směru sbalení dvojrozměrné grafenové vrstvy. Byly identifikovány tři různé struktury (Obr. 1-11): armchair, cik-cak a chirální (spirálová). První dvě struktury mají vysoký stupeň symetrie a vztahují se k uspořádání šestiúhelníku kolem obvodu. Výraz "chirální" znamená, že struktura může existovat ve dvou zrcadlově odlišných typech a mají střední průměr obvykle 1,2 až 1,4 nm. V případě vícestěnných nanotrubic dosahuje jejich průměr 1,2 až 20 nm a mají 5 až 20 vrstev (Obr. 1-12). Délka uhlíkových nanotrubic závisí na podmínkách syntézy a pohybuje se od desítek mikrometru až po stovky mikrometrů a více (Obr. 1-13).



Obr. 1-11 Jednotlivé typy struktur uhlíkových nanotrubek [15]



Obr. 1-12 Rozměry uhlíkových nanotrubek [4]



Obr. 1-13 Reálné snímky uhlíkových nanotrubek z elektronového mikroskopu [4]

U uhlíkových nanotrubic se objevuje kombinace velmi pozoruhodných vlastností:

- velký poměr průměru (nanometry) k délce (mikrometry),
- extrémně vysoké mechanické vlastnosti (mez pevnosti 30 až 60 GPa a Yongův modul pružnosti až 1 TPa),
- vysoká elektrická vodivost (10-6 Ohm.m-1), u dobře krystalizovaných nanotrubic byl pozorován balistický transport,
- vysoká tepelná vodivost 1750 až 5800 W/mK,
- jsou-li kovalentně vázány jako elektrické vodiče, netrpí elektromigrací nebo atomovou difúzí, a proto mohou přenášet proudy o vysoké hustotě (až 1013 A/m2),
- jednostěnné nanotrubice mohou být kovové nebo jako polovodiče,
- chemicky inertní a odolné proti silným kyselinám a zásadám,
- v klastrech mají extrémně velkou povrchovou plochu,
- nízká hustota 1,3 až 1,4 g/cm3 (podle typu nanotrubice),
- významné elektrokatalytické vlastnosti.



Obr. 1-14 Schéma otevírání nanotrubek [16]

1.3.5 Nanotrubky s diamantovým povlakem

Ve světě uhlíkových nanotrubek se objevilo řešení v podobě spojení struktury uhlíkové nanotrubky a diamantu (Obr. 1-15 a 16). Na nanotrubku byl nanesen povlak diamantu, čímž bylo dosaženo materiálu tvrdšího než diamant. Tento materiál, který je schopný poškrábat diamant, byl vyroben tak, že výzkumníci směs fullerenů (C₆₀ uhlíková molekula ve tvaru kopacího míče) a nanotrubek dali pod tlak 200 atmosfér a zahřáli na přibližně 2 300 °C. Vzniklý materiál je o 0,3 % hustší než diamant a také tvrdší. Tvrdost materiálu nevzniká tím, že by atomy měly silné vazby přímo mezi sebou, ale tím, že jsou fullereny a nanotrubky mezi sebou důkladně propleteny. Praktického využití pro tento materiál se najde spousta. Nasnadě je zejména obrábění běžných diamantů nebo obrábění jiných těžko obrobitelných materiálů díky tomu, že nový super tvrdý materiál je teplotně velmi stabilní.

Jiný postup výroby diamantového povlaku na uhlíkové nanotrubice poskytuje jednodušší způsob získání nového materiálu v kombinaci uhlíková nanotrubka-diamant. Do pece s čerstvě vyrobenými nanotrubkami v inertní atmosféře vědci přidali trochu vodíku. Ten je normálně škodlivý, protože snadno reaguje s uhlíkem a nanotrubky rozloží, ale když je ve správné koncentraci, tak pouze lehce naruší jejich strukturu a na těch místech se začne vytvářet diamantový povlak silný 20 až 100 nm. Pokud nejpevnější materiál světa potáhneme materiálem nejtvrdším, získáme mechanicky dokonalou formu hmoty. V praxi se pravděpodobněji uplatní spíše v elektronických zařízeních, ale ani využití skvělých mechanických vlastností není vyloučeno, přičemž by se mohly stát součástí široké škály kompozitů.





Obr. 1-15 a Obr. 1-16 Uhlíkové nanotrubky s diamantovým povlakem, jedná se o spojení nejpevnějšího a nejtvrdšího materiálu [3]

1.3.6 Grafen [5, 6]

Pojem grafen představuje fyzickou vrstvu jednotlivých atomů uhlíku, které jsou uspořádány do šestiúhelníkového vzoru (Obr. 1-17 a Obr. 1-18). Grafen je tedy materiál složený pouze z jedné nebo dvou vrstev atomů uhlíku, které jsou uspořádány do pravidelné struktury šestiúhelníku spojené kovalentní vazbou. Grafen má neobvyklé vlastnosti – jedná se o extrémně dobrý tepelný a elektrický vodič s nízkým aktivním odporem. Je pevnější než °Cel (přibližně 100krát), přitom si však zachovává pružnost. Jednoatomární vrstva grafenu bez příměsí vykazuje vysokou elektrickou vodivost, dvouatomární vrstva se chová podobně jako polovodič. Elektrony v grafenu dosahují nejvyšší pohyblivosti ze všech známých materiálů. Grafen je nejtenčí a současně nejpevnější materiál na světě spolu s uhlíkovými nanotrubkami. Kromě elektrické vodivosti je grafen také propustný pro světlo, takže by se dal využít při výrobě například displejů a nahradit tak stávající zařízení z tenkých vrstviček oxidů kovů. Díky polovodivosti a tloušťce síťky o pouhém jednom atomu je možné z grafenu vyrobit tranzistory, které jsou teoreticky schopné pracovat až do frekvence 1 THz. Navíc je lze skládat do velice kompaktních celků. Díky těmto vlastnostem se do budoucna počítá s využitím grafenu v mikroprocesorech a pamětech. Nyní probíhají experimenty s grafenovými tranzistory a s ovlivňováním vlastností grafenu za pomocí vhodných dopantů (nečistota záměrně přidaná v malém množství do krystalové mřížky s cílem ovlivnit optické a elektrické vlastnosti krystalu).



Obr. 1-17 Struktura grafenu [13, 14]



Obr. 1-18 Dvourozměrná šestiúhelníková vrstva o tloušťce jednoho atomu uhlíku připomíná včelí plást [13, 14]

Ještě v roce 2008 se cena tohoto materiálu kvůli náročné a složité výrobě pohybovala na neuvěřitelné hodnotě kolem 100 milionů dolarů za centimetr čtverečný. S novými technologiemi umožňujícími snadnější výrobu i ve větším množství se cena velmi rychle dostala na mnohem menší řády. Již v roce 2009 se pohybovala kolem sta dolarů za čtverečný centimetr. Grafen patří mezi nejpevnější materiály na světě. Je více než 100krát pevnější než železo, zároveň je i tvrdší, lehčí a snadno recyklovatelný. Grafen má také nesrovnatelně lepší vodivost, tedy minimální odpor 1µ Ω /cm při pokojové teplotě. Elektrony se proto tímto materiálem šíří vysokou rychlostí. Známé uhlíkové nanotrubičky, což je grafen s válcovou strukturou, se pak pyšní hodnotu kolem 100 000 cm²/Vs. Grafen je natolik pevný, že na proříznutí 100 µm tlusté membrány (jen o málo silnější než vlas) by v případě, pokud by atomy této vrstvy byly vázány stejně pevně jako atomy grafenu, bylo nutné použít sílu asi 20 000 N. Grafen je v současnosti jedním z nejintenzivněji zkoumaných materiálů na světě [19, 20].

Jeden z nejnovějších objevů v oblasti použití grafenu se týká jeho termoelektrických vlastností. V nové studii se podařilo objevit, že je grafen schopen produkovat elektrickou energii ze světla. Toto chování sice není žádnou novinkou, ale vědci si do současné doby mysleli, že se jedná o klasický fotoelektrický jev. Při osvícení grafenové vrstvy dochází k rozdílu teploty, což následně vytváří proud. Vlastnosti grafenu také způsobují, že se v něm dají studovat i některé jevy z oblasti relativistické fyziky, k jejichž zkoumání by vědec jinak musel mít velký urychlovač částic. Změřit je sice není nic jednoduchého, ale i tak je grafen pro fyzikální experimentátory požehnáním. A to nejsou jeho jediné přednosti. Podle vědců mají elektrony v grafenu dokonce jiné vlastnosti, než by měly mít. U žádného jiného materiálu nebylo dosud pozorováno, že by se jeho elektrony chovaly, jako by neměly žádnou hmotnost a pohybovaly se rychlostí světla. Uvažuje se, že by grafen mohl být použit při důkazu tzv. Kleinova paradoxu. K tomuto jevu totiž podle dosavadních znalostí mělo docházet jen ve velmi extrémních podmínkách (např. v okolí černých děr). V případě, že by se toto prokázalo, otevřela by se cesta k vývoji zcela nového druhu tranzistorů [13, 14].

Průhledné grafenové elektrody mohou také zvýšit účinnost fotovoltaických článků. Na rozdíl od indium-cínového oxidu jsou grafenové elektrody průhledné i pro určitou část infračerveného světla, které tvoří až polovinu slunečního záření dopadajícího na Zemi. Grafenové elektrody se již osvědčily v prvních FV článcích vyrobených v Mainzu. Specifické vlastnosti grafenu by mohly radikálně změnit elektronické přístroje díky tomu, že elektrony "cestují" grafenem s minimálními ztrátami energie. V obvyklých vodičích a polovodičích, jako jsou měď a křemík, se elektrony srážejí s atomy a rozptylují svou energii ve formě tepla. Typický počítačový čip ztrácí tímto způsobem 70 až 80 % svého elektrického výkonu. To znamená, že se materiály mohou přehřát natolik, že naruší nebo zničí své okruhy. U grafenu je to jiné. Energie elektronů se nerozptyluje, což je velkou výhodou zejména pro elektronické vysokofrekvenční okruhy. Elektronická zařízení, například mobilní telefony, vyžadují stále vyšší frekvence, protože se technici snaží do signálu vložit více informací. Grafen v této souvislosti nabízí nejnadějnější řešení. Ještě větší využití slibuje na trhu fotonových čidel, která detekují informace přenášené optickými telekomunikačními vlákny [13, 14].

Jako možnosti použití grafenu v průmyslovém měřítku lze uvést následující oblasti:

- výroba fotovoltaických článků,
- výroba rolovatelných displejů (20% pružnosti),
- výroba LED světel,
- výroba dotykových obrazovek,
- výroba tranzistorů (vyšší frekvence elektromagnetických signálů),
- výroba senzorů (velmi citlivé),
- výroba účinnějších antikorozních nátěrů,
- filtrace vody,
- výroba lehčích součástek pro automobily, letadla a lodě.

V nedávné době byl také grafen využit jako nano pokrytí na destičkách hard disku (HDD) pro dosažení razantního zvětšení kapacity ukládaných dat na disk. V podstatě bylo na hliníkové destičky naneseno několik vrstev grafenu místo °Chranné vrstvy COC (carbon-based), což umožnilo zápis větší hustoty dat na plochu disku (čtvereční palec), a to 10TB/in² (Obr. 1-19).



Obr. 1-19 Ukázka vrstev ploten HDD [17]

Grafen lze vyrábět hned několika způsoby, v následujících odstavcích budou tyto způsoby detailněji popsány.

Jednou z metod výroby grafenu je metoda mikromechanického štěpení (tzv. metoda izolepy, Obr. 1-20). Pro výrobu grafenu touto metodou je zapotřebí pouze obyčejné lepicí pásky. Z objemového krystalu se pomocí lepící pásky "odloupne" několik vrchních vrstev grafitu, páska s grafitickými vločkami se pak přitiskne ke zvolenému substrátu. Některé šupinky na substrát ulpí i po odstranění pásky, čímž se získá vrstva grafenu. Tímto kuriózním způsobem jej v roce 2004 objevili profesoři Andre K. Geim a jeho kolega Konstantin S. Novoselov, kteří za jeho objev v roce 2010 získali Nobelovu cenu za fyziku. Podstatou této metody je překonání slabé van der Walsovského vazby pojící jednotlivé grafenové vrstvy.



Obr. 1-20 Postup výroby grafenu metodou mikromechanického štěpení [17]

Další metodu představuje redukce oxidu grafenu (Obr. 1-21). Tato metoda zahrnuje syntézu oxidu grafenu, který vzniká oxidací grafitu, a jeho pozdější redukci na grafen. Oxid grafenu je vrstva grafenu, na které jsou vlivem oxidační reakce navázány hydroxylové a epoxidové skupiny, jež sníží hodnotu vodivosti vzhledem ke grafenu. K získání oxidu grafenu se využívají převážně tři metody (Brodieho metoda, Staudenmaierova metoda a Hummersova-Offemanova metoda). Všechny tři využívají k oxidaci grafitu silné kyseliny a oxidační činidla. Míra oxidace závisí na reakčním postupu a výchozích podmínkách, jako je teplota a tlak.

- **Brodieho metoda:** cejlonský grafit je smíchán s oxidační směsí chlorečnanu draselného a kyseliny dusičné, reakce probíhá po 4 dny při teplotě 60 °C.
- Staudenmaierova metoda: jedná se o určitou modifikací Brodieho metody, ke kyselině dusičné se přidá kyselina sírová a chlorečnan draselný se nahradí manganistanem draselným, toto vylepšení umožňuje větší výtěžnost oxidu grafenu z chemické reakce.
- Hummerova metoda: k výrobě oxidu grafenu je použita reakční směs grafitu, manganistanu draselného, kyseliny sírové a dusičnanu draselného, která je v průběhu reakce udržována při nízké teplotě (pod 45 °C), tento postup zabere pouze 2 hodiny.



Obr. 1-21 Struktura oxidu grafenu s navázanými hydroxidovými a epoxidovými skupinami [18]

Mechanismus další metody, **termické redukce**, je založen na přeměně kyslíkem dopovaného grafenu v oxid grafenu na grafen za prudkého zvyšování teploty. Vedlejší produkty tohoto procesu jsou oxid uhelnatý a oxid uhličitý. Tyto uvolněné plyny zvyšují tlak mezi jednotlivými vrstvami oxidu grafenu, což vede k exfoliaci. Kombinace vzrůstajícího vnitřního tlaku a redukce činí z této metody dobrý způsob k získání velkého množství grafenu.

Poslední zde popsanou metodou je **fotoredukce**. Fotoredukci vrstvy oxidu grafenu lze provést jedním zábleskem z xenonové lampy umístěné na fotoaparátu. Vzdálenost mezi lampou a oxidem grafenu musí být menší než 1 cm. Energie emitovaná během jednoho záblesku (pro vzdálenost menší než 2 mm) vyprodukuje 9krát více

tepelné energie, než které je zapotřebí pro ohřátí oxidu grafenu (tloušťky 1 μ m) na více než 100 °C. Tato teplota je dostatečná k začátku redukce. Velká rychlost této reakce způsobuje defekty ve struktuře oxidu grafenu, což vede k nízké elektrické vodivosti, která je okolo 10 Scm⁻². Metoda dovoluje užití masky sloužící k vytvoření vzoru na oxidu grafenové vrstvy.

1.3.7 Aerografit [7]

Německým vědcům se podařilo vytvořit zatím nejlehčí materiál, který váží 0,2 miligramy na centimetr krychlový. Nazývá se aerografit (Obr. 1-22) a je tvořen z porézní uhlíkové trubičky. Aerografit má černou barvu, absorbuje světlo, je elektricky vodivý a v určitém bodě se stane nejvíce pevnějším. Tyto trubičky jsou propletené na nano- a mikro- úrovni do sítě. Aerografit se dá stlačit o 95 % jeho objemu a roztáhnout zpět, a to bez poškození materiálu. Hlavní využití by mohlo být v elektrodách lithium-iontových baterií s cílem snížení jejich hmotnosti. Další oblastí pro jeho využití mohou být syntetické materiály, kterým by aerografit mohl přidat schopnost elektrické vodivosti, avšak s velmi nízkým zvýšením váhy.



Obr. 1-22 Aerografit [7].

1.3.8 Twistron [8, 9]

Velkou zajímavostí je objev fyziků z Ameriky a Jižní Koreje, kteří se společně podíleli na studiu přeměnění přírodních zdrojů mechanické energie na elektrickou. Mechanickou energií je v tomto případě myšlen i pohyb člověka, dýchání atd. Objevili způsob, jak toho lze docílit v malém měřítku, a nazvali ho twistron. Twistron se skládá z několika miliard uhlíkových nanotrubic, které jsou do sebe zkroucené, vytváří tvar pevného vlákna a jsou obklopené elektrolytem (Obr. 1-23). Twistron generuje více energie na jednotku hmotnosti než výkonné zdroje, pracovní frekvence má 1 až několik desítek Hz.

Jeho princip spočívá v tom, že mezi elektrony na povrchu svazku twistronu a ionty v elektrolytu, které jsou odděleny vodou, vzniká kondenzátor, který nepotřebuje externí nabíjení. Kroucením vlákna přiblížíme náboje na jeho povrchu co nejblíž k sobě, čímž snížíme kapacitu twistronu a zvýšíme napětí v připojeném elektrickém obvodu, výsledkem je proud procházející po obvodu.



Obr. 1-23 Twistron [8,9].



Obr. 1-24 Mechanická energie z dýchání [8, 9].

Vědci zjistili, že twistron o hmotnosti 35 mg dokáže napájet elektroluminiscenční diodu. Tento fakt jím dává předpoklad, že by výkon vystačil i pro jeho následující možné aplikace:

- přenos radiofrekvenčních signálů,
- napájení čidel v bezdrátové propojené síti ("Internet of Things"),
- mobilní senzory (např. monitor srdeční činnosti),
- využití °Ceánu pro generování elektrické energie.

Nevýhodou twistronu je jeho nízká účinnost. Jak ukázaly pokusy v praxi, mění v průměru pouze jedno procento mechanické energie na elektrickou (Obr. 1-24). Nad vylepšením jeho vlastností však fyzici i nadále pracují.

1.3.9 Nanosvaly [10]

Pod pojmem nanosval si můžeme představit klasický lidský sval, který má však rozměry v řadách nanometrů. Nanosvaly se dokážou pod vlivem vnějšího působení sepnout za 25 ms a utáhnou váhu až statisíckrát vyšší než jejich vlastní, při tom si však zachovají svoji elasticitu. Jsou tvrdší než °Cel a dokážou pracovat při teplotách od 200 do 1 600 °C. V porovnání s °Celí je pevnost nanosvalů přibližně stokrát vyšší. Skládají se z uhlíkových nanotrubek, do kterých je dodán parafín a jsou zkrouceny mezi sebou jako lano (Obr. 1-25). Aby nedošlo k poškození struktury při zkroucení, musí být vrstvení dostatečné. Nanosvaly naleznou své využití u nanorobotů, robotů, mikroskopických motorů či °Chranného oblečení.



Obr. 1-25 Ukázka nanosvalu (nahoře klidový stav, dole po ohřátí nebo vnějším napětím) [10].

K jevu na obrázku 25 dojde díky tlaku uvnitř obsaženého parafinu. Uhlíková trubka zvětší svůj objem, ale svoji délku zkrátí (kontrakce), a to vše za pouhých 25 ms. Hustota energie při kontrakci nanosvalu je přibližně 4,2 kW/kg, což je čtyřikrát vyšší hodnota než vztah výkonu k váze u spalovacího motoru.

1.4 PŘÍRODNÍ NANOSTRUKTURY A JEJICH POUŽÍTÍ

1.4.1 Nanocelulóza [11, 12]

Celulóza představuje nejrozšířenější biopolymer na Zemi (jen dřevo je tvořeno z 50 % celulózou) a lze ji vyhotovit z různých zdrojů (např. ze dřeva, buničiny atd., viz Obr. 1-26). Celulóza se využívá v papírnictví, medicíně, textilním průmyslu, elektronice atd. Jako nanocelulóza se označují celulózová nanovlákna (CNF), setkat se však lze i s dalšími názvy jako celulózový nanokrystal (CNC nebo NCC), nanofibrilovaná celulóza (NFC) a bakteriální nanocelulóza. Typická nanovlákna CNF mají průměr 5 až 20 nm a délku v řádech 500 nm až mikrometr. Tento materiál klasifikujeme jako pseudoplast.



Obr. 1-26 Proces získání celulózy ze dřeva [11, 12]

1.4.2 Nanocelulóza ve spojení s PLA [11, 12]

Nového ekologického materiálu bylo dosaženo spojením dvou křehkých polymerů (PLA a celulózy), čímž byl vytvořen houževnatý materiál, v podstatě kompozit. Tento materiál je obnovitelný a velice rychle se rozkládá za několik měsíců. Proces spojení PLA a celulózy má však několik překážek. Jelikož celulóza je hydrofilní (snadno se mísí s vodou) a PLA je naopak hydrofobní (odpuzuje vodu), musí se pro lepší kompatibilitu v chemické reakci (esterifikaci) zaměnit v celulóze některé hydrofilní skupiny OH na hydrofobní esterové. Pro testování byly vyrobeny kompozitní filmy PLA-nanocelulózy (Obr. 1-28, tloušťka 70 µm). U těchto filmů byly testovány jejich mechanické vlastnosti (pevnost, tvrdost, pružnost, tvárnost), nejvíce pozornosti však bylo věnováno deformačním a faktickým mechanismům při mechanickém namáhání tahem. Chemická struktura kompozitu byla zkoumána pomocí Ramanovy spektroskopie (Obr. 1-27). Pro dosažení nejlepších vlastností kompozitu musí být nanocelulóza rovnoměrně distribuována v polymeru (Obr. 1-29). Využití těchto kompozitů je v lékařství (implantáty), jako alternativy plastů či pro výrobu flexibilních obrazovek.



Obr. 1-27 Ramanova spektroskopie.



Obr. 1-28 Struktura PLA a nanocelulózy (kompozit) [11,12].



Obr. 1-29 Nanokrystaly celulózy [11,12].

1.5 NANOSTRUKTURY Z KOVŮ A JEJICH SLITIN

1.5.1 GMR

V oblasti nanoelektroniky byl objeven (fyziky Albertem Fertem a Petrem Grünbergem) jev obří magnetické rezistence (zkráceně GMR), přičemž v roce 2007 byla za tento objev udělena Nobelova cena. Ve své podstatě se jedná o ovlivňování elektrického odporu látky interakcí spinu elektronu s magnetizací materiálu v nanostrukturách. V praxi je tento jev využíván v konstruování počítačových pamětí, proudových senzorů, tenzometrů či senzorů při nádorových onemocněních mozku.

GMR senzor pracuje na úrovni nanovrstev a jednotlivých atomů. Základní struktura GMR je složena z tzv. "sendviče" feromagnetických slitin (tenkých pouze několik nanometrů), které jsou vzájemně oddělené ještě tenčí nemagnetickou vodivou střední vrstvou (často měděná vrstva). Měď je jedním z výborných vodičů, to však platí pouze za normálních podmínek. V našem případě její nanovrstvy (tzn. tloušťka jen několika atomů) u ní velice rychle narůstá elektrický odpor, přičemž tento odpor je závislý na tzv. spinu postupujících elektronů, kterým ho dokážeme výrazně měnit.

Při nesouhlasné magnetizaci obou magnetických vrstev z kobaltu (FM) elektrony téměř neprojdou (struktura klade proudu vysoký odpor), zatímco při souhlasné magnetizaci obou FM elektrony jednoho spinu snadno projdou (struktura klade proudu nízký odpor, Obr. 1-30).



Obr. 1-30 GMR senzor – struktura.

Tenzometr je pasivní elektrotechnická součástka (Obr. 1-31), která se využívá jako senzor k nepřímému měření mechanického napětí na povrchu součástky, a to prostřednictvím měření její deformace. První tenzometry byly použity kolem roku 1938 při studiu deformací lokomotivních součástek. Tenzometry existují kovové či polovodičové. Pro potřeby snímání deformace ve více směrech také existuje tenzometr, jedná se o tzv. "tenzometrické růžice" (Obr. 1-32).



Obr. 1-31 Tenzometr (schéma).



Obr. 1-32 Tenzometrická růžice.

1.6 NANOKOMPOZITY

Výroba nanokompozitů z hlediska historie není nová, protože použití nanočástic ke změně vlastností materiálů není výlučně moderní technikou. Například Lykurgův pohár vystavený v Londýně v Britském muzeu byl vyroben v pozdní době římské (4. století našeho letopočtu). Tento šálek je vyroben ze skla, které je v odraženém světle zelené, ale v procházejícím světle červené. Tento kuriózní efekt je způsoben tím, že světlo je rozptýleno nanočásticemi zlata a stříbra ve skle. Tyto částice mají průměr přibližně 70 nm a jsou přítomny jako koloidní disperze. Dalším příkladem jsou saze, které byly poprvé vyrobeny před 3500 lety v Číně jako lampová čerň a použity jako pigment pro inkoust.

V posledních letech došlo k výraznému zvýšení zájmu o vývoj těchto materiálů. Tento nárůst zájmu souvisí s rostoucí schopností syntetizovat materiály v měřítku nanometrů a dostupností přístrojů, které umožňují zobrazování struktur v tomto měřítku. V současnosti je tedy možné charakterizovat to, jak jsou nanočástice rozptýleny, a pochopit tak, proč se pozorované účinky vyskytují, což dříve možné nebylo. Přidání nanočástic může změnit vlastnosti materiálu, ale účinek tohoto přidání bude záviset na několika faktorech. Patří mezi ně druh a složení použitého materiálu, tvar a velikost použitých nanočástic, distribuce částic v základním materiálu a vlastnosti použitých nanočástic. Jedním z nejdůležitějších faktorů je však kvalita disperze částic v použité matrici, přičemž kvalita disperze musí být vhodná pro požadovaný účel. Například pokud je vyžadována vysoká průhlednost, musí být nanočástice dobře rozptýleny, aby zde nebyly hodnoty vyšší než vlnová délka světla, které by světlo rozptylovaly a snižovaly průhlednost. Pokud je vyžadována vodivost, pak dobrá disperze není ideálním stavem, protože tvorba perkolační sítě vyžaduje, aby náboj mohl skákat z jedné vodivé nanočástice do druhé. Pokud by byla každá nanočástice obklopena nevodivým polymerem, materiál nebude vodivý. V tomto případě může být pro získání této požadované vlastnosti vhodné shlukování. Pro vývoj lepších nanokompozitů je klíčové zvládnout kvantitativně popsat kvalitu disperze nanočástic v matrici, díky čemuž je možné objektivně porovnat různé disperzní techniky nebo povrchově aktivní látky.

Běžnou definicí nanočástic je, že má alespoň jeden rozměr v rozsahu nanometrů (maximálně 100 nm). Pojem "nano" skutečně nahradil pojem "sub-mikron", i když tento je vhodnější. Dodatečná podmínka, že všechny fáze jsou obvykle v rozsahu 1 až 20 nm, je celkově opomíjena. Nanočástice se vyznačují velkým poměrem povrchové plochy k objemu. Mohou být vyrobeny z široké škály materiálů – kovových (např. zlato, stříbro), keramických (např. oxid křemičitý, oxid hlinitý, vrstvené silikáty, karbid křemíku) nebo organických (např. saze, gumové částice, grafen, uhlíkové nanotrubičky a nanovlákna). Vzhledem k malé velikosti nanočástic jsou jejich v nanokompozitech přítomné počty obrovské. Například v 1 kg nanočástic oxidu křemičitého o průměru 20 nm je přibližně 10¹⁷ jednotlivých částic.

Protože mnoho nanočástic je menších než vlnová délka světla (přibližně 390 až 780 nm), vypadají, když jsou přidány k průsvitnému polymeru a pokud se neshromažďují a nevytvářejí větší shluky, jako průsvitné. V důsledku toho, že jsou příliš malé na to, aby je bylo možné pozorovat pomocí optické mikroskopie, jsou k zobrazení jednotlivých částic vyžadovány techniky velkého zvětšení, např. transmisní elektronové mikroskopy (TEM), mikroskopy atomové síly (AFM) a skenovací elektronové mikroskopy s emisní pistolí (FEGSEM). Normálně není možné měřit mechanické vlastnosti takových malých částic, a proto se předpokládá, že jejich vlastnosti jsou stejné jako u sypkého nebo podobného materiálu. Pro mnoho aplikací, jako je predikce mechanických vlastností nanokompozitů, se to jeví jako rozumný předpoklad. Tvar a poměr stran částic jsou důležité při určování vlastností nanokompozitů. Nanočástice lze klasifikovat podle jejich tvaru jako rovnoramenné (např. sférické), tyčovité a destičkovité.

1.6.1 Typy nanočástic

Nanočástice se stejnou osou

Většina rovnoměrných nanočástic je sférická, ale dostupné jsou také nepravidelné částice. Běžné částice jsou kovové (např. zlato, stříbro), keramické (např. oxid křemičitý, oxid hlinitý, titan) nebo organické (např. pryžové částice, fullereny). Keramické částice se obvykle připravují metodami sol-gel nebo metodou stříkáním taveniny (in situ) atd. Kaučukové částice jsou obvykle částice jádro-obal s měkkým gumovým jádrem a tvrdým obalem polymeru, jako je polymethylmethakrylát.

Nanotrubice a nanovlákna

Dostupné tyčinkovité nanočástice zahrnují uhlíkové nanotrubice (CNT) a uhlíková nanovlákna (CNF), která mají větší průměr. Používají se také keramické nanotrubičky (např. oxid zirkoničitý, disulfid wolframu) nebo vlákna (např. nitrid křemíku, karbid křemíku, oxidu hlinitého). Uhlíkové nanotrubice poprvé uvedl lijima a byly definovány dva hlavní typy. Jeden typ představují jednostěnné nanotrubice (SWNT), které mají jednu grafenovou vrstvu válcovanou do trubice o průměru obvykle 1 až 2 nm s polokulovými

koncovkami. Druhým typem jsou vícestěnné nanotrubice (MWNT), jež se skládají z řady koaxiálně uzavřených grafenových trubic. Vnější průměr MWNT je obvykle 3 až 10 nm. Pod napětím nese zatížení pouze vnější vrstva MWNT, protože van der Waalsovy síly mezi vrstvami jsou příliš slabé na to, aby přenášely napětí na vnitřní vrstvy. K dispozici jsou také varianty, jako jsou dvoustěnné nanotrubice (DWNT). Délka nanotrubic se významně liší, ale může být i několik milimetrů.

Uhlíková nanovlákna vyrůstající v páře mají obvykle průměr 50 až 200 nm a délku 30 až 100 µm [9, 10]. Mají nižší poměr stran a více defektů než uhlíkové nanotrubice, ale jsou výrazně levnější než uhlíkové nanotrubice a jsou k dispozici ve větším množství. Jak uvádí Gordon, keramická vlákna se vyráběla mnoho let. Nicméně Liang se svými spolupracovníky kombinovali vlákna na bázi boritanu hlinitého s termosetovými polymerními matricemi. Keramické nanotrubice byly vyrobeny potaženým uhlíkových nanotrubic karbidem křemíku [14]. Rovněž byla vyrobena nanovlákna z karbidu křemíku, která mohou mít průměr přibližně 40 nm a délky až několik stovek mikronů.

Deskovité nanočástice

K dispozici je celá řada deskovitých nanočástic, včetně vrstvených silikátových nanočástic (např. montmorillonit), grafitu a a-zirkoniumfosfátu. Částice jsou složeny z hromádek destiček, které mohou být interkalovány nebo exfoliovány polymerem. Výsledná morfologie je obvykle popsána jako "částicová", "interkalovaná" nebo "exfoliovaná", jak je identifikována širokoúhlým rentgenovým rozptylem (WAXS). V interkalační mikrostruktuře polymerní řetězce vstupují do vrstev mezi destičkami a zvětšují měřený rozestup destiček. U exfoliovaného nanokompozitu jsou destičky dále od sebe a rozteč je příliš velká na to, aby je bylo možné měřit pomocí WAXS. U částicové struktury zůstává vzdálenost mezi destičkami stejná jako u původních částic.

Nanojíly (např. montmorillonit, hektorit) jsou vrstvené křemičitany se strukturou skládaných krevních destiček podobné struktuře slídy. Tloušťka destiček je přibližně 1 nm a boční rozměry destiček se mohou pohybovat od 30 nm do desítek mikronů. Grafit je také vrstvený materiál a kombinace chemického a tepelného zpracování může generovat odlupované grafitové destičky o tloušťce 20 až 100 nm. Grafit je interkalován působením kyseliny, následně odlupován tepelným šokem při teplotě kolem 600 °C. Průměr destiček je řádově 10 µm, a proto mají tyto destičky vysoký poměr stran [18, 19]. Grafen, u kterého je izolována jedna vrstva atomů uhlíku, přitahoval v posledních letech díky svým vynikajícím vlastnostem značnou pozornost. Roste také zájem o chemicky modifikovaný grafen, jako je hydrogenovaný grafen (tj. grafan), fluorovaný grafen a oxid grafenu.

Jiné typy nanočástic

Některé nanočástice nespadají do výše uvedených kategorií. Uhlíková čerň je většinou aciniformní (hroznovitý shluk) částice produkovaná neúplným spalováním oleje. Současná celosvětová produkce sazí je 8,1 milionu tun ročně a používá se jako pigment v inkoustech a tonerech a jako funkční plnivo v pneumatikách a jiných pryžových výrobcích.
1.6.2 Nanokompozitní materiály

Nanokompozity jsou materiály složené ze dvou nebo více různých složek, z nichž alespoň jedna se v materiálu vyskytuje ve formě částic o velikostech jednotek až desítek nanometrů. Většinou se jedná o nanočástice aktivní látky (tj. látky se zajímavými magnetickými, elektrickými a jinými vlastnostmi) rovnoměrně rozptýlené v inertní matrici. Úlohou inertní matrice (např. SiO₂, TiO₂, organické polymery atd.) je nést a pevně spojovat jednotlivé nanočástice a zároveň bránit jejich přímému kontaktu mezi sebou. Důvodem použití aktivní látky ve formě nanočástic jsou její kvalitativně odlišné fyzikální vlastnosti oproti "objemovému" materiálu. Toto je způsobeno například monodoménovou strukturou nanočástic, vysokým poměrem počtu "povrchových" a "vnitřních" atomů v nanočásticích, nemožností vzájemných interakcí částic a mnoha dalšími, doposud ne zcela prozkoumanými jevy. Vlastnosti nanokompozitů se odvíjejí nejen od složení, ale i od velikosti částic, jejich morfologie a uspořádání. Kompozitní nanomateriály mají velmi široké použití, například pro ukládání informací, magnetické chlazení, ferofluidy, zobrazovací metody v medicíně, různé senzory, elektromechanické a magnetomechanické měniče, antiseptická vlákna a mnohé další oblasti jejich aplikace [2].

Při výběru nanočástic ke změně vlastností materiálu je třeba vzít v úvahu pět základních charakteristik použitých nanočástic definovaných Rothonem a Hancockem [2]:

- jakých finálních vlastností vyrobeného nanokompozitu má být dosaženo,
- jaké škodlivé změny mohou nastat a zda je lze tolerovat,
- jak snadná je manipulace s plnivem a jak by to mohlo ovlivnit zpracování,
- zda jsou zapotřebí nějaké další speciální přísady,
- jaké jsou skutečné náklady na používání plniva, zda jsou obhajitelné a případně jestli existují jiné nákladově efektivnější alternativy.

Tyto základní charakteristiky zůstávají pravdivé bez ohledu na to, zda jsou částice mikro- či nano-, ačkoli Rothon a Hancock původně tento seznam vymysleli právě pro mikročástice. Jelikož jsou nanočástice podle definice velmi malá, je třeba poznamenat, že mezičásticová vzdálenost pro nanokompozity je také velmi malá, zejména u frakcí s velkým objemem. Tyto faktory mohou ovlivnit interakci mezi částicí a jejím okolím, mezi částicí a polymerem, který ji obklopuje, nebo může ovlivnit strukturu samotného polymeru. Specifické vlastnosti polymeru modifikovaného částicemi se proto mohou lišit v závislosti na tom, zda jsou použity nanočástice nebo mikročástice. To může také vést ke značným rozdílům v kvalitě disperze v závislosti na tom, zda jsou použity nanočástice nebo mikročástice. Je třeba poznamenat, že výhodu, kterou poskytuje přidání nanočástic, lze často dosáhnout za mnohem nižší cenu použitím konvenčních plnidel velikosti mikronů. Jsou však doložitelné některé velmi úspěšné aplikace, které se spoléhají na malou velikost nanočástic, například přidání keramických nanočástic k průhledným potahům poskytuje zlepšenou odolnost proti ztrátě průhlednosti a poškrábání [2]. Pro získání co nejlepších vlastností z polymerního nanokompozitu je nutné, aby použité nanočástice byly dobře dispergovány a každá částice by měla být polymerem správně zvlhčena a obalena. Pokud se místo toho vytvoří shluky, mohou působit jako defekty vedoucí ke snížení výkonnosti systému spíše než k jakémukoli vylepšení, jak je popsáno níže. To je hlavní úkol při přípravě nanokompozitů, protože i malé objemové frakce nanočástic zahrnují obrovské množství nanočástic a mezi částicemi jsou velmi malé vzdálenosti. Shaffer a Kinloch zdůraznili, že: "Jedním z hlavních problémů nanotrubiček s malým průměrem je to, že je stále obtížnější je namočit. V případě plnění jednostěnných nanotrubiček uvnitř nanotrubiček polymerem, které mají průměr cca 2 až 5 nm, je plnění molekuly polymeru prakticky silně omezeno. Tento výsledek znamená, že úplné naplnění frakcí jednostěnných nanotrubiček smáčením bude vysoce obtížné a prakticky nemožné, alespoň konvenčními prostředky, a že i nižší koncentrace nanočástic mohou být křehké a obtížně zpracovatelné kvůli omezení samotné matrice." Kombinace nedostatečné disperze a nízké mezifázové vazby proto omezuje optimální využití uhlíkových nanotrubiček pro vyztužování polymerů [2].

Rozptýlení nanočástic v polymerech je obtížné, protože nanočástice mají větší povrch a jsou obecně nekompatibilní s matricovým polymerem. Chemická funkcionalizace povrchů nanočástic může pomoci zlepšit disperzi, protože může snížit shlukování a zlepšit vazbu mezi částicemi a matricí [24, 25]. Jakmile dojde ke shlukování, je velmi obtížné rozbít vzniklé shluky. I když získáme dobrou disperzi, není zaručeno, že tato dobrá disperze zůstane zachována při následném zpracování. Například přidání kapalného kaučuku, který se během vytvrzování fázově oddělí, k některým systémům může způsobit shlukování nanočástic [27, 31]. I když předpokládáme, že jednotlivé částice jsou dobře rozptýlené, malé shluky nemusí nutně nepříznivě ovlivňovat výkonnost takových systémů.



Obr. 1-33 Nanokompozit typu Al-SiC, v hliníkové matric jsou rozloženy tmavé nanočástice SiC velikosti 10 až 15 nm.

Důležitým faktorem při rozptýlení nanočástic v polymerech je jejich rovnoměrné rozložení v celém objemu polymeru, přičemž jedním z faktorů majících na toto vliv je míchání. Pokud se získají nanočástice, které jsou dobře a stabilně rozptýleny v polymeru nebo pryskyřici, pak často stačí jednoduché smíchání, aby se částice smísily s polymerem. Pro dobře kompatibilní systémy je postačující míchání s nízkým smykem, protože termodynamika těchto materiálů může zajistit dobrou disperzi. Pokud jsou však nanočástice dodávány jako neošetřený prášek, budou se obecně shlukovat a tyto shluky se musí v průběhu zpracování rozmělnit. Samotné míchání s nízkým smykem nestačí rozmělnit takové shluky. Metody disperze s vyšším výkonem, jako je vysokostřižné míchání a sonikace, jsou nejjednoduššími metodami pro zlepšení kvality rozptýlení nanočástic v polymerech [33].

Fiedler a spol. uvádí u uhlíkových nanotrubiček, že velikost a tvar oběžného kola a rychlost míchání ovlivňuje kvalitu disperze. Míchání s vysokým smykem lze dosáhnout pomocí celé řady technik. Hackman a Hollaway použili mlýn na mlecí médium naplněný skleněnými kuličkami o průměru 2 mm. Green a kol. vytvořili vysoké smykové napětí vytlačováním epoxidové pryskyřice modifikované nanočásticemi malým otvorem. V obou případech poskytla metoda s vysokým střihem lepší disperzi ve srovnání s mícháním s nízkým střihem. Ukázalo se, že skleněné kuličky rozkládají shlukované nanojílové částice a vzniká tak jednotný materiál. Ačkoli žádná práce nehodnotila disperzi v nanometrickém měřítku pomocí mikroskopie, rozdíly byly vidět v mikroskopickém měřítku. Wetzel a kol. rovněž prokázali, že shluky lze rozložit. Ukázali, že shluky nanočástic oxidu hlinitého, které měly zpočátku průměr několika mikrometrů, lze zpracováním pomocí disolveru a perlového mlýna redukovat na shluky o velikosti maximálně 30 až 50 nm. Protože se termoplasty obvykle zpracovávají při mnohem vyšších viskozitách než termosetové pryskyřice, je pro termoplasty mnohem snazší dosáhnout vysokého střihu požadovaného k dispergaci nanočástic. Zpracování pomocí dvoušnekového protlačování může být dostatečné k dosažení rozumné disperze, i když aglomeráty mohou zůstat.

Také použití rozpouštědel při zpracování shluků nanočástic je často využívané. Nanočástice jsou dispergovány v rozpouštědle. Tato směs se poté přidá k polymeru a rozpouštědlo se odpaří za použití zvýšené teploty. Nanojíly lze začlenit do polymerů například pomocí tetrahydrofuranu. Bokobza však ukázal, že ačkoliv uhlíkové nanotrubičky byly během zpracování dobře rozptýleny v toluenovém roztoku, mohou se po začlenění do polymeru reaglomerovat. U složitějších polymerních systémů obsahujících více polymerních složek, jako jsou strukturní lepidla, nezpůsobuje obecně polymerní složka, do které se nanočástice zavádějí, znatelný rozdíl ve výsledné morfologii.

Další možností pro kvalitní rozptyl nanočástic je možnost využití sonikace. Sonikace používá ultrazvukovou lázeň nebo sondu k aplikaci zvukové energie na kapalinu, která obsahuje nanočástice. Zpracování běžně kombinuje působení ultrazvuku a míchání, zejména při použití sondy, protože zde energie směřující pouze do malého objemu a nízké smykové síly generované sondou nemohou obecně zajistit, aby veškerý polymer prošel

tímto objemem. Uvádí se, že kombinace sonikace sondou s vysokorychlostním mícháním je relativně úspěšným způsobem disperze nanočástic. Tato technika byla použita u nanočástic v epoxidové pryskyřici a v polyimidu. Rovněž byla použita s uhlíkovými nanotrubičkami v epoxidu. Samotné lokalizované zavedení energie ze sonikace sondou může poškodit nanočástice, například způsobit vzpěr, ohýbání, dislokaci a prasknutí uhlíkových nanotrubiček. Ultrazvuková kavitace je však účinnou metodou dispergování uhlíkových nanotrubiček do epoxidové pryskyřice, i když ke aglomeraci může stále docházet při frakcích s větším objemem. Sonikace sondy také způsobí lokální zahřívání vzorku, a proto, pokud se provádí s termosetovým polymerem, když je přítomno vytvrzovací činidlo nebo iniciátor, může být nutné vzorek °Chladit, aby se zabránilo předčasnému vytvrzení. Použití ultrazvukové lázně snižuje hustotu energie a zmírňuje některé z těchto problémů, ale doba potřebná k dosažení rozumného rozptylu bude mnohem delší.

I když bylo dobré disperze dosaženo v kapalném stavu, ať už v tavenině, v rozpouštědle nebo v pryskyřici, je nutné udržet tuto dobrou disperzi i v tuhém stavu, až dojde k zesíťování. Jakmile je proces disperze, např. sonikace nebo míchání, zastaven, mohou se nanočástice znovu shlukovat v důsledku Brownova pohybu.



Obr. 1-34 Snímek z vysokorozlišovacího transmisního elektronového mikroskopu zobrazující nanokompozit ZnFe₂O₄ v matrici SiO₂. Nanočástice ZnFe₂O₄ se zobrazují tmavě, světlé plochy jsou matrice SiO₂. Střední velikost nanočástic je 5 nm. Pruhy na dvou nejvýraznějších částicích zobrazují přímou mřížku krystalu [3].

Oblasti použití nanočástic a nanotechnologií:

- spotřební zboží (kosmetika, čisticí prostředky),
- textil (otěruvzdornost, nesmáčivost),
- potraviny (obaly, potravinové doplňky),
- medicína (cílená léčiva, diagnostika, implantáty, hojení ran),
- životní prostředí (čištění vod),
- elektronika (litografie, paměti, tranzistory, displeje),
- osvětlovací technika (LED, OLED),
- energetika (solární články, palivové články, skladování energie),
- automobily (kompozitní materiály, nesmáčivé povrchy),
- letectví,
- stavebnictví (beton, sklo),
- bezpečnost (holografické prvky).

Počet komerčních výrobků s použitím nanomateriálů rychle roste, v globálním měřítku bylo k březnu 2011 na trhu 1317 výrobků obsahujících nanomateriály, a to jen v sortimentu spotřebního zboží, zatímco ve stejném období roku 2006 jich bylo jen 212 (nárůst je tedy o 521 %). Tento vývoj naznačuje, že nanotechnologie a nanomateriály se do budoucna budou stále více využívat na průmyslové úrovni a vize nanotechnologií nastíněné R. P. Feynmanem, K. E. Drexlerem a mnohými dalšími se jednoho dne možná stanou skutečností.

1.7 NANOKOMPOZITNÍ POVLAKY

Začlenění nanovláken do organických povlaků může zlepšit jejich bariérový výkon snížením porozity a difúzní cesty pro škodlivé druhy. Díky tomu se očekává, že povlaky obsahující nanovlákna by měly například významnou °Chranu proti korozi. Vysoká tvrdost povlaků by mohla být získána použitím tvrdých nanokrystalických fází v matrici.

Nanokompozitní povlak je materiál složený alespoň ze dvou nemísitelných fází, které jsou od sebe odděleny rozhraním. Materiál musí obsahovat nanometrickou stupnici v alespoň jedné dimenzi, ve které se hlavní složka nazývá matrice, v níž jsou dispergována plniva. Klasifikace nanokompozitních povlaků je založena na variačních metodách zabývajících se:

- typem nano strukturovaných plniv,
- typem matrice, ve které jsou rozptýleny nanostruktury plniva.

Existují tři hlavní skupiny nanokompozitních povlaků:

- nanokompozitní povlak (OD), plnivem jsou nanočástice (tři rozměry v nanometrovém měřítku),
- nanokompozitní povlak (ID), plnivem jsou nanotrubičky nebo nanokrystalické vlákno (dva rozměry v nanometrovém měřítku),
- nanokompozitní povlak (2 D), plnivem jsou nanovrstvy (jeden rozměr v nanometrovém měřítku).

Lze nalézt dva typy matric, které jsou organické nebo anorganické. Ty rozdělujeme na čtyři skupiny nanokompozitních povlaků:

- organický / anorganický nanokompozitní povlak (O / I),
- organický / organický nanokompozitní povlak (O / O),
- anorganický / organický nanokompozitní povlak (I / O),
- anorganický / anorganický nanokompozitní povlak (I / I).

Pro organickou matrici, nazývanou nanokompozit na bázi polymeru, existuje mnoho polymerů, např. polyethylen glykol (PEG), polyvinylidenfluorid (PNDF), polytetrafluorethylen (PTEE) známý pod názvem teflon (chemický vzorec $(C_2F_4)_n$). Některé z vlastností teflonu jsou uvedeny v Tab. 1-1.

Vlastnost	Hodnota
Mez kluzu [MPa]	22
Hustota [g.cm ⁻³]	2,2
Tepelná vodivost [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	0,25
Koeficient tření	0,05-0,1

Tab. 1-1 Vlastnosti teflonu

V případě anorganické matrice, jako je kovová matrice nebo slitinová matrice, mohou být tyto nanokompozitní povlaky připraveny různými způsoby, např. chemickou depozicí par (CVD), fyzikální depozicí par (PVD) či termálním plazmovým sprejem (TPS). Pro anorganické nanočástice jsou nejčastěji používanými typy karbidy, nitridy, boridy a oxidy. Pro organické nanočástice jsou nejpoužívanější PTEE, nanocelulóza nebo monokrystalická celulóza. V případě organických matric začlenění nanočástic do epoxidových povlaků výrazně zvýšilo jejich rázovou pevnost. Epoxidový povlak nanočásticemi TiO₂ vykázal nejlepší zvýšenou rázovou houževnatost ze všech epoxidových povlaků. Výrazné zlepšení jejich tuhosti lze připsat následujícím dvěma mechanismům:

- Nanočástice vyplňují dírky a dutiny v tenkovrstvém povlaku a zesílené, propojené matrici, což způsobuje snížení celkového volného objemu a zvýšení hustoty zesítění vytvrzené epoxidové pryskyřice. Vytvrzený nanokompozitní povlak jako takový má snížené segmentové pohyby řetězce a zlepšenou tuhost.
- Nanočástice mohou působit tak, že vykazují deagregaci epoxidů. Přítomnost nanočástic SiO₂ v epoxidovém povlaku zvýšila Youngův modul až 20 krát, zatímco snížení Fe₂O₃ 25 až 30 %.

Nejpoužívanějším typem nanokompozitních povlaků je organický/anorganický (O/I) typ (matrice/nanovlákna) s různými aplikacemi. K překonání rostoucích technologických požadavků jsou vždy zapotřebí nové materiály s novými vlastnostmi. Některé z těchto materiálů jsou založeny na polymerních nanokompozitech, ve kterých jsou dispergované nanočástice začleněny do matrice. Aby se zlepšila afinita těchto fází a zabránilo se aglomeraci, je nutná povrchová modifikace nanočástic, tento proces je známý jako funkcionalizace. Je známo, že funkcionalizace nanočástic má zajímavé výhody, kde funkční skupiny v nanočásticích působí jako kotevní body k jiným skupinám molekul v matrici, a je možné zvýšit afinitu k receptorové sloučenině, např. polymerní matrice. Funkcionalizace umožňuje pomocí nanočástic získání materiálů s funkčními vlastnostmi [2].

V současné době byla formulace polymerně anorganických nanokompozitních materiálů široce zkoumána pro své zajímavé vlastnosti: kombinují vlastnosti organických a anorganických materiálů, které vytvářejí nové materiály pro různé potenciální aplikace. Tyto materiály mají synergii flexibility a procesní schopnosti polymerů s optickými a hydrofilními vlastnostmi anorganické složky, což vytváří kompatibilní sloučeninu s oběma rysy.

Pro vývoj samočisticího povlaku byly použity různé anorganické částice, zejména oxidy kovů jako TiO₂ a SiO₂. Kromě toho je známo několik samočistících nátěrů, které vykazují superhydrofilitu, což znamená, že kontaktní úhly kapiček s vodou jsou menší než 5°, a lze je považovat za vhodný materiál pro venkovní použití, jako je například stavební průmysl a solární panely. Jak již bylo uvedeno výše, hlavním cílem nanokompozitu je dosáhnout synergie vlastností polymeru a dispergovaných nanočástic. Jedním z hlavních účinků na funkcionalitu nanočástic je zvýšení afinity k matrici, aniž by došlo ke změně vlastností nanočástic. Různé vlastnosti nanokompozitů polymeru TiO₂ jsou znázorněny na Obr. 1-35.



Obr. 1-35 Různé funkcionality získané použitím polymerních nanokompozitů [3].

Výsledky mnoha autorů ukazují, že nejlepší velikost nanočástic TiO_2 je 35 až 45 nm. Velikost nanočástic TiO_2 má přímý vliv na mechanické a korozivní vlastnosti nanokompozitního povlaku. TEM obraz nanočástic TiO_2 je vidět na Obr. 1-36. Vysoká kvalita nanočástic TiO_2 byla úspěšně syntetizována metodou výboje v oblouku. Byla získána směs anatasové a rutilové fáze TiO_2 s kulovitým tvarem s průměrným průměrem 50 nm (rozmezí 10 až 100 nm). Integrovaná krystalická forma a vysoká krystaličnost byly vyřazeny. Na Obr. 1-37 jsou uvedeny tři různé morfologie nanočástic TiO_2 .



Obr. 1-36 Nanočástice TiO₂[3].



*Obr. 1-37 Tři různé morfologie nanočástic TiO*₂[3].

Nanotechnologie demonstruje přístup k potenciální změně vlastností pryskyřice tvrdnoucí za tepla a diskrétních nanočástic. Byl studován vliv povrchové úpravy částic na třecí a opotřebovávané bázi nanokompozitů na bázi epoxidů s plnivy křemíku. Bylo zjištěno, že na rozdíl od mikrometrového oxidu křemičitého nízký procentní objem křemíku (2 %) vykazoval lepší odolnost proti opotřebení. Nedávno byly nanočástice použity k získání superhydrofobního povrchu pomocí otáčení drsnosti povrchu. V této metodě jsou nanočástice naneseny na jemný povrch nebo mikrorezivost za účelem vytvoření drsnosti povrchu na stupnici submikrometrů. Povrchy, které byly broušeny, jsou nadále chemicky ošetřovány nebo pokryty materiálem s nízkou povrchovou energií, aby se zvýšil hydrofobní účinek. Jiným způsobem jsou nanočástice dispergovány v polymerním roztoku a rozprašovány na hladký povrch.

Tab. 1-2 uvádí přehled materiálů, přípravných metod a aplikací pro 4 různé typy nanokompozitních povlaků. Jak je vidět v této tabulce, nejpoužívanějším typem nanokompozitních povlaků je organický/anorganický (O/I) typ (matrice/nanovlákna) s různými aplikacemi, jako je antikorozní °Chrana, protioděrová °Chrana, superhydrofobní, samočistící, antivegetační/antibakteriální a elektronika. V budoucnu se očekává trend nanokompozitních povlaků v důsledku rostoucího počtu oblastí jejich aplikace budou větší: systém dodávání léčiv, antikorozní bariérové povlaky, antibakteriální povlaky, povlaky opravující poškrabání, protipožární povlaky, reflexní povlaky, povlaky s efektem obrazovky atd.

Tab. 1 - 2	Souhrn a přehled materiálů, přípravných metod
	a aplikací pro nanokompozitní povlaky.

Matrice Nanovlákna Přípravná m		Přípravná metoda	Aplikace			
Organické/anorganické nanokompozitní povlaky						
Epoxydová pryskyřice	Oxidy, jíl	Ultrazvukové míchání, disperze roztoku	Antikorozní °Chrana			
Polyester	Jíl	Elektrostatická metoda	Antikorozní °Chrana Protioděrová °Chrana			
Perfluoroakrylový polymer	ZnO	Rozprašovací atomizace	Superoleofobní			
Fluoropolymer	CNT, grafen	Kapkové lití	Superhydrofobní			
Pullulan	Jíl	Ultrazvuk	Vysoko oxidační °Chrana			
PANi – polyanylinová vlákna	Jíl	Proudové nanášení	Antikorozní °Chrana			
Fluorovaný polysiloxan	TiO ₂	Povrchové nanášení	Superhydrofobní, samočištění			
Ethylen tetrafluoroethylen	PANi/CNT	Ultrazvukové míchání, vzduchový sprej	Samočištění, protioděrová °Chrana, antikorozní			
Polydimethylsiloxan	SiO ₂	Ultrazvukové míchání, nanášení štětcem	Superhydrofobní			
Polydimethylsiloxan	Al ₂ O ₃ /jíl	Ultrazvukové míchání, sprej	Superhydrofobní			
Polymery s reaktivními trimethoxysilylovými skupinami	SiO ₂	Ultrazvukové míchání, natírání otáčením/natírání ponořením	Superhydrofilní			
Polyakrylát	SiO ₂	Natírání ponořením	Superhydrofobní a oleofobní			
Epoxydová pryskyřice	ZnO/PANi	Natírání ponořením	Proti usazeninám a antibakteriální			
Polykarbonát	CNT	Ultrazvukové míchání, odlévání/lití	Infračervený senzor			
Poly (3-hydroxy-2,3- dimethylakrylová kyselina)	TiO ₂	Odstřeďování	Barevné filtry pro LCD			

Pokračování na další straně

Tab. 1-2	Souhrn a přehled materiálů, přípravných metod
	a aplikací pro nanokompozitní povlaky.

Matrice Nanovlákna Přípravná metoda		Aplikace					
Organické/anorganické nanokompozitní povlaky							
Polyvinyl alkohol	ZnO	Sol-gel	Biosenzor				
Polyvinyliden fluorid	Au	Ultrazvukové míchání, nanášení pomocí odstředění	Dielektrický				
Hexafluoroacetylacet onat prekurzor	Pt	Vkládání chemické plazmy	Ion- a elektron vodivost				
Monomers (N- isopropylakrylamid a/nebo dodecyl methakrylát)	SiO ₂	Odpařování vzniklé samosložením, natírání ponořením	Nátěry šetrné k životnímu prostředí				
Or	ganické/organick	é nanokomponzitní povl	aky				
PANi – polyanylinová vlákna	Nanocelulóza	Povrchová polymerizace	Elektrochromický				
Ano	rganické/anorgan	ické nanokompozitní po	vlaky				
Ni-P	Al ₂ O ₃	Bezproudové nanášení	Antikorozní, protioděrový				
Со	CeO ₂	Proudové nanášení	Antikorozní				
Ni	TiO ₂	Proudové nanášení	Antikorozní				
Ni, Cu	TiN, ZrN, ZrN, CrN	Magnetronové nanášení	Supertvrdý				
Diamant-jako uhlík	TiC	Nanášení pomocí laseru	Supertvrdý				
Diamant-jako uhlík	TiCrCN	Magnetronické pokovování	Supertvrdý				
Si3N4	TiN	PVD	Supertvrdý				
Anorganické/organické nanokompozitní povlaky							
Ni-P	PTFE	Bezproudové nanášení	Antikorozní, protioděrový				
Ni-P PTFE		Bezproudové nanášení	Antibioznečištění				

1.7.1 Vývoj nových vícevrstvých nano- a mikropovlaků na bázi PTFE pro hliníkové materiály

Uvedené řešení umožňuje vytvoření vícevrstvého mikropovlaku na Al formách pro výrobu pneumatik s cílem dosažení většího počtů výrobních cyklů mezi jednotlivými procesy čištění při procesu výroby pneumatik. Předmětem výzkumu byl vývoj nově vyvinuté technologie chemického povlakování Al forem za vzniku °Chranných mikrovrstev ve výrobním procesu s výrobou kokil pro následnou výrobu pneumatik. Nový vícevrstvý mikropovlak zamezuje znečišťování kokil při výrobě pneumatik, prodlužuje počet výrobních cyklů o 200 až 400 % mezi jednotlivými procesy čištění, zvyšuje celkovou produktivitu práce a prodlužuje životnost kokil. Nově vyvinutá technologie povlakování a její postup jsou patentované jak v České republice [19], tak i v Ruské federaci [20], přičemž povlakování bylo realizováno na slitině AlMg₃. Základem vzniklého vícevrstvého povlaku (dosahujícího tloušťky v rozmezí 20 až 25 µm) jsou dvě vrstvy, a to chemicky vzniklého základního metalika a tepelně zpracované vrstvy teflonu (dlouhá vlákna). Současně před mikropovlakováním vyžaduje povrch přípravu a chemické čištění.

Současný způsob výroby forem pro výrobu pneumatik spočívá v nízkotlakém odlití jednotlivých segmentů formy nízkotlakým litím a následným obráběním funkčních ploch (frézování, soustružení, vrtání) pro dosažení požadované jakosti povrchu a rozměrové přesnosti. Jednotlivé pracovní plochy hliníkové formy se povrchově nepovlakují a povrch opracovaného hliníkového povrchu je tak pracovním povrchem, který přichází do přímého kontaktu s vulkanizační směsí. Formy se pak kompletují z jednotlivých částí (segmentů) a slouží k výrobě pneumatik vulkanizací směsi organických látek za vyšších teplot (150 až 210 °C). Obvyklý počet vyrobených pneumatik bez nutnosti čištění pracovních ploch formy od nasazení formy do výroby je přibližně 2 500 až 2 700. Čištění se provádí ručně pomocí °Celových či brousicích kartáčů, případně pokrytím pracovních ploch vrstvou suchého ledu s následným mechanickým čištěním. Dalším způsobem čištění je otryskávání funkčních ploch formy jemným pískem (pískování). Nakolik je sortiment typů pneumatik velmi široký z hlediska rozměrů, nelze obecně uvažovat o konkrétní délce doby nutné k čištění. Odstávka zařízení, kterého je forma nezbytnou součástí, z důvodu čištění je v řádu několika dnů. Během této doby se daný typ pneumatik nevyrábí, což má vliv na produktivitu výroby. Navíc každé čištění formy způsobuje opotřebování funkčních ploch formy, vlivem kterého dochází ke snížení životnosti dané formy.

Nový mikropovlak (Obr. 1-38 a Obr. 1-39) zamezuje znečišťování kokil při výrobě pneumatik, zvyšuje povrchovou odpudivost a nepřilnavost mezi hliníkovou kokilou a vulkanizační směsí, zlepšuje povrchovou kvalitu vyrobených pneumatik, prodlužuje počet výrobních cyklů mezi jednotlivými procesy čištění, zvyšuje celkovou produktivitu práce a prodlužuje životnost kokil. Výzkum byl zaměřen na povlakování forem ze slitiny AlMg₃, proběhly ale také úspěšné pokusy s mikropovlakováním i u slitin AlSi7Mg0,3 a také u slitiny typu AlSi₁₀MnNi [3, 4].





Obr. 1-38 Část kokily po povlakování. Obr. 1-39 Detail části kokily po povlakování.

Popsaný výzkum zavádí do technologie výroby forem z uvedené slitiny operaci povrchové úpravy ploch vícevrstvým mikropovlakováním. Důležité je zdůraznit nutnost vícevrstvého nanopovlakování, která vychází z nutnosti, že povrchová odpudivá vrstva není přilnavá na hliníkový povrch, navíc v rámci formy jsou do povrchu segmentů zalévané nerezové lamely. To komplikuje povlakování, protože se jedná o dva různé materiály (z Al slitiny a Fe slitiny). Mimo nutné odmaštění a odmoření je získání mikropovlaku tvořeno ze dvou základních kroků, a to: vytvoření metalika a finální tepelně zpracovaný teflonový povlak. Zvýšení počtů cyklů bylo zaznamenáno při aplikaci povlakování nejenom u nových forem, ale i u forem, které již byly nasazeny v provozu výroby pneumatik a původně povlakem opatřeny nebyly. U těchto již ve výrobě používaných forem se zvýšil počet cyklů o cca 20 až 30 % oproti formám, u kterých nebyl povlak aplikován.

Postup tvorby vícevrstvého mikropovlaku

Na Obr. 40 je uvedeno celkové schéma tvorby vícevrstvého mikropovlaku na formách ze slitiny AlMg₃. Jednotlivé etapy jsou uvedeny chronologicky za sebou, a to včetně popisu jednotlivých specifikací technologických parametrů (i s uvedením jednotlivých chemikálií, jejich koncentrace a technologickými parametry). Podstata jeho tvorby spočívá v tom, že forma se odmastí v lázni s pH 11,0 až 12,5 a po dobu 1 až 2 min se odmoří při teplotě 50 až 70 °C. Poté se opláchne v demineralizované vodě při teplotě 20 až 30 °C, načež se ponoří do metalické lázně s pH 4,8 až 5,2 o teplotě 25 až 30 °C po dobu 2 až 3 min a poté se opět opláchne v demineralizované vodě o teplotě 20 až 30 °C. Dále následuje osušení při teplotě 110 až 115 °C po dobu 20 až 25 min a nanesení finálního povlaku s pH 7,5 až 8,5 při teplotě 60 až 65 °C po dobu 15 až 16 min, který se vypálí při teplotě 100 až 105 °C po dobu 30 až 40 min.



Obr. 1-40 Celkové schéma tvorby vícevrstvého mikropovlaku na hliníkových formách.

Technologický postup pozůstává, jak již bylo zmíněno a jak je patrné z výše uvedeného schématu, že dvou následujících etap, a to: vznik metalika a vznik finální vrstvy mikropovlaku. Detailněji k jednotlivým etapám (zásadním upozorněním pro obě etapy však je, že během každé z nich nesmí být forma brána do ruky z důvodu povrchového zamaštění):

1. etapa: Postup a parametry vzniku metalika

•	Odmašťování a odmoření				
Složení: 30 g/l Alfinal 275/1 + 6 g/l Alfisid + demineralizov					
	Teplota:	60 až 70 °C; pH, 1 až 2 min			
	pH:	11,0 až 12,5			
	Doba:	1 až 2 min			
	Poznámka:	Al pod 10 g/l v roztoku.			
•	Oplach (dem	ineralizovaná voda, krátce)			
•	<u>Povlakování</u>				
	Složení:	40 g/l Alfipas 7816 + demineralizovaná voda			
	Teplota:	25 až 30 °C			
	pH:	4,8 až 5,2 (nesmí být nad 5,2)			
	Doba:	2 až 3 min			

Poznámka: Korekce se provádí přípravky Korrektur Lösung 7801(pro zvýšení pH) a Korrektur Lösung 7802 (pro snížení pH).

- Oplach (demineralizovaná voda, krátce)
- <u>Sušení (v peci BINDER)</u>

Teplota: 110 až 115 °C

Doba: 20 až 25 min

2. etapa: Postup a parametry finální vrstvy mikropovlaku

Po ukončení první fáze mikropovlakování (vzniku metalika) a po °Chlazení vzorku na přibližně 60 °C následuje fáze k dosažení finální vrstvy povlaku pomocí přípravku Alfiflon 39.

• Nasazení Alfiflonu 39 do demineralizované vody

Složení:	10 až 12 g/l Alfiflonu 39
Doba:	15 až 16 min
Teplota:	60 až 65 °C
pH:	7,5 až 8,5
<u>Sušení</u>	
Teplota:	100 °C
Doba:	30 až 40 min
Poznámka:	Pec musí být vyhřátá na požadovanou teplotu, materiál se před
	sušením nesmí oplachovat.

Charakteristika a analýza jednotlivých chemikálií podle obchodních názvů

Alfinal 275/1

Alkalický přípravek k odmašťování na vodní bázi s obsahem 30 až 50 % hydroxidu sodného a do 5 % tetranatrium-ethylendiamintetraacetátu. Je to kapalina žluté barvy se slabým zápachem, o hustotě cca 1400 kg.m⁻³ a pH 14.

Alfisid

Tekutá kombinace tenzidů na vodní bázi s obsahem aminů do 10 %. Je to kapalina žluté barvy s charakteristickým zápachem o hustotě cca 1000 kg.m⁻³ a pH cca 9, která je s vodou. Přípravek je určený ke zlepšení odmaštění v alkalických lázních.

Alfipas 7818

Přípravek je tekutý, vysoce účinný zirkonový pasivační prostředek určený pro vytváření nanomolekulárních povrchů chránicích různé kovové povrchy před korozí. Mimo jiné obsahuje do 0,5 % kyselinu hexafluorozirkoničitou. Je to bezbarvá, lehce kalná tekutina se slabým zápachem o hustotě přibližně 1 000 kg.m⁻³ a pH 1 až 2.

Vzorek Alfipasu 7818 byl podroben analýze pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), přičemž byl použit pro povrchové zobrazování mikroskop SEM (Tescan, LYRA3 GMU, Brno, Česká republika). Urychlovací napětí elektronů bylo nastaveno na 5 kV. Všechny studované vzorky musely být naprášeny kovem, aby byl povrch elektricky "spojitý". Použita byla platina (99,9995% čistota, SAFINA, Vestec, Česká republika), přičemž tloušťka její vrstvy byla přibližně 20 nm. Pro kovové pokrytí byla použita metoda katodového naprašování (Q300T Quorum, Quorum Technologies Ltd., Laughton, Velká Británie). Chemické složení a atomární zastoupení byly zkoumány energeticky disperzní rentgenovou spektroskopií (EDS, X-MaxN analyzátor, SDD detektor 20 mm², Oxford Instruments, Abingdon-on-Thames, Velká Británie). Urychlovací napětí metody SEM-EDS bylo nastaveno také na 5 kV. Vzorek Alfipas 7818 byl analyzován ve dvou místech (viz Obr. 1-41, oblasti s označením A a B). Vzorek vykazoval spojitou strukturu i při nejdetailnější snímku o skenovací oblasti 5 µm² s četnějším prvkovým zastoupením v místě A (Obr. 1-42, Obr. 1-43 a Tab. 1-3) a v místě B (Obr. 1-44, Obr. 1-45, Obr. 1-46 a Tab. 1-4). Především přítomnost Zr a F dokládá, že se jedná o účinný zirkonový pasivační prostředek ve formě kyseliny hexafluorozirkoničité, která i na nerezové lamely zalité v hliníkovém segmentu.



Obr. 1-41 Vyznačení dvou analyzovaných oblastí (A, B) u přípravku Alfipas 7818, 500 um.



Obr. 1-42 Analýza oblasti A (Alfipas 7818), 100 um.



Obr. 1-43 EDS záznam (Alfipas 7818, oblast A).

Tab. 1-3 Výsledná analýza koncentrací jednotlivých prvků (Alfipas 7818, oblast A).

Prvek	Prvková koncentrace [wt. %]
О	$45,1 \pm 0,3$
Si	$24,7 \pm 0,2$
K	$5,6 \pm 0,2$
С	$4,6 \pm 0,1$
Zn	$4,9 \pm 0,1$
Na	$3,8 \pm 0,1$
Os	$3,2 \pm 0,3$
F	$2,0 \pm 0,04$
Al	$1,9 \pm 0,04$



Obr. 1-44 Alfipas 7818, oblast B, 30 um.



Obr. 1-45 Analýza oblasti B (Alfipas 7818), 5 um.



Obr. 1-46 EDS záznam (Alfipas 7818, oblast B).

Prvek	Prvková koncentrace [wt. %]
0	$33,8 \pm 0,3$
Si	$25,0 \pm 0,2$
С	12,5 ± 0,1
Zr	12,4 ± 0,6
F	$9,2 \pm 0,1$

Alfiflon 39

Polytetraflouorethylenová (PTFE) disperze, na vodní bázi, rozptýlitelná ve vodě s obsahem do 5 % Tergitolu (polyethylenglykol-(2,6,8-trimethyl-4-nonyl)-ether). Je to kapalina bílé barvy, se slabým zápachem po amoniaku, o hustotě cca 1500 kg.m⁻³, pH 9 až 10 a bodem varu 100 °C, která obsahuje 4,5 až 6,5 g/l pevných částic. Je to přípravek určený přednostně pro ošetření povrchu hliníku po anodické oxidaci. Navrstvením nejjemnějších fluorpolymerních částic (základ PTFE) na anodicky vytvořenou vrstvu se vytvoří velmi tuhý olejový film, který způsobí výrazné snížení třecího odporu (povrchový odpor). Před nasazením se musí Alfiflon 39 krátce protřepat nebo rozmíchat, neboť přípravek je náchylný k rozvrstvování. Pro nasazení lázně Alfiflonu 39 se nejdříve napustí demineralizovaná voda, poté se přidá odpovídající množství Alfiflonu 39 a dobře se rozmíchá (např. probubláváním vzduchu).

Vzorek Alfiflonu 39 byl podroben analýze pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), přičemž byl použit pro povrchové zobrazování mikroskop SEM (Tescan, LYRA3 GMU, Brno, Česká republika), a to se stejnými podmínkami, které byly definovány a popsány při analýze Alfipasu 7818. Roztok vzorku Alfiflonu 39 musel být před analýzou vysušen v sušárně, díky čemuž se odpařilo rozpouštědlo a utvořil se tak kompaktní bílý povlak Alfiflonu. Na povrchu byly okem patrné praskliny vzniklé v průběhu sušení (Obr. 1-47, místo A), které už při detailnějším zobrazení 200 µm2 vykazovaly vláknité propojení se základním materiálem (Obr. 1-48) s patrným napojením na vrstvu nejjemnějších fluorpolymerních částic (Obr. 1-51, Tab. 1-5) dokládá pouze přítomnost C a F, je tak potvrzením o navrstvení nejjemnějších fluorpolymerních částic na PTFE základ (dlouhá vlákna, Obr. 1-50).



Obr. 1-47 Vyznačení dvou analyzovaných oblastí (A, B) u přípravku Alfiflon 39, 500 um.



Obr. 1-48 Oblast A (Alfiflon 39) s dlouhými PTFE vlákny, 100 um.



Obr. 1-49 Oblast A (Alfiflon 39) s dlouhými PTFE vlákny s napojením na velice jemné fluorpolymerní částice, 10 um.



Obr. 1-50 Oblast B (Alfiflon 39) s velice jemnými fluorpolymerními částicemi, 10 um.



Obr. 1-51 EDS záznam (Alfiflon 39, oblast B).

Tab. 1-5 Výsledná analýza koncentrací jednotlivých prvků (Alfiflon 39, oblast B).

Prvek	Prvková koncentrace [wt. %]	
С	$40,8 \pm 0,1$	
F	$59,2 \pm 0,1$	

Sledování a vyhodnocení mikroskopie atomárních sil (AFM) u Alfipasu7818 a Alfiflonu 39

Morfologie povrchu a drsnost studovaných vzorků byla stanovena mikroskopem atomárních sil (AFM, Dimension ICON, Bruker Corp.), pro stanovení byl použit režim QNM ve vzduchu. Byl použit silikonový hrot na držáku Si₃N₄, SCANASYST-AIR s pružinovou konstantou 0,4 nm⁻¹. Pro zpracování dat byl použit software NanoScope Analysis. Střední hodnota drsnosti (Ra) představuje aritmetický průměr odchylek od střední roviny vzorku. Efektivní plocha (S) představuje reálnou plochu vzorku s určením rozdílu od "základní" plochy v procentech (nárůst).

Vzorky byly před analýzou odpařeny na mikroskopických sklech, byl použit objem roztoku 3 ml, teplota 50 °C, doba sušení 3 hod. Následně byla studována mikroskopie atomárních sil na výše uvedených vzorcích. Na základě AFM analýzy lze vyvodit, že vzorky Alfipasu 7818 (Obr. 1-52) vytvářejí významně větší zrna v porovnání se vzorky Alfiflonu 39 (Obr. 1-51), zejména s ohledem na analýzu větší plochy (10 x 10 mm²). V rámci porovnání morfologií obou vzorků je patrné, že Alfipas 7818 vykazuje aditivně přítomnost menších globulárních superponovaných nanostruktur, které jsou patrné zejména na detailech a snímcích jedno a tří-mikronových. Povrchová drsnost vzorků Alfipasu 7818 je významně vyšší ve srovnání se vzorky Alfiflonu 39, např. pro čtverec 3 mikrony vykazuje Alfipas 7818 drsnost Ra 66,3 nm, vzorek Alfiflon 39 vykazuje drsnost "pouze" 16,0 nm. Jak je patrné ze snímků mikroskopie atomárních sil, vzorky Alfiflonu 39 vytváří ve srovnání s vrstvami Alfipasu 7818 více homogenní vrstvy s homogennějšími klastry o menších rozměrech. Závěrem lze tedy konstatovat, že materiál Alfiflon 39 má tedy tendenci vytvářet homogennější menší klastry o nižší drsnosti, a tedy kompaktnější a homogennější strukturu.



Obr. 1-52 Alfiflon 39; 10 mikronů; Ra = 17,8 nm; RMS = 22,8 nm; S = 108.0 μm2; 7,96 %.



Obr. 1-53 Alfipas 7818; 10 mikronů; Ra = 180,0 nm; RMS = 232,0 nm; S = 142,0 µm2; 41,6 %.

Měření tloušťky výsledného vícevrstvého mikropovlaku

Měření tloušťky výsledného vícevrstvého mikropovlaku bylo provedeno na elektronovém rastrovacím mikroskopu s pomocí EDS analýzy. V první části analýz byly provedeny bodové a plošné analýzy v oblasti povlaku pro přesnější analýzu identifikace a přítomnosti prvků v povlaku na základě znalosti o použitých povlakovacích látkách. Výsledky potvrdily v °Chranném povlaku přítomnost především C, F, O, Si a Zr. Následně pak byla provedena lineární analýza povrchu od povrchu do základního materiálu, která sledovala koncentraci uvedených prvků od povrch až do základního materiálu. Bylo provedeno vícero měření, přičemž ve všech měřeních bylo identifikováno, že tloušťka vrstvy se pohybuje v rozmezí 22 až 25 µm.

Bodová analýza vícevrstvého mikropovlaku



Obr. 1-54 Místo bodové EDS analýzy v oblasti mikropovlaku.



Obr. 1-55 EDS záznam bodové analýzy mikropovlaku.

Tab. 1-6 Výsledná bodová analýza koncentrací jednotlivých prvků v oblasti mikropovlaku.

Element Series	unn.	C norm. [wt.%] [v	C Atom. vt.%] [C Error at.%]	(3 Sigma) [wt.%]
Aluminium K-series	80.46	68.74	53.60		12.21
Carbon K-series	19.05	6 16.27	28.51		14.91
Oxygen K-series	11.92	10.18	13.39		7.86
Magnesium K-series	2.83	2.42	2.09		0.62
Silicon K-series	0.78	0.66	0.50		0.26
Fluorine K-series	2.02	1.72	1.91		2.01
Total:	117.06	100.00	100.00		

V oblasti povlaku (Obr. 1-54) byly identifikovány prvky z použitých chemikálií, a to: C (16,27 %), O (10,18 %), Si (0,66 %) a F (1,72 %), viz Tab. 1-6 a Obr. 1-55. Vysoký obsah Al a Mg je ze základního materiálu slitiny AlMg3.



Plošná analýza vícevrstvého mikropovlaku

Obr. 1-56 Místo plošné EDS analýzy v oblasti mikropovlaku.



Obr. 1-57 EDS záznam plošné analýzy.

Tab. 1-7 Výsledná plošná analýza koncentrací jednotlivých prvků v oblasti mikropovlaku.

Element Series	unn.	C norm. [wt.%]	C [wt.%]	Atom. C Error [at.%]	(3 Sigma) [wt.%]
Aluminium K-series	74.29	63.20	47.63	11.28	
Carbon K-series	21.24	18.06	30.58	15.93	
Oxygen K-series	15.13	12.87	16.36	9.35	
Magnesium K-series	2.87	2.44	2.04	0.63	
Fluorine K-series	3.09	2.63	2.81	2.71	
Silicon K-series	0.94	0.80	0.58	0.28	
Total:	117.59	5 100.00	0 100.00		

V oblasti mikropovlaku (Obr. 1-56) byly identifikovány prvky z použitých chemikálií, a to: C (18,06%), O (12,87%), Si (0,80%) a F (2,63%), viz Tab. 1-7 a Obr. 1-57. Vysoký obsah Al a Mg je ze základního materiálu slitiny AlMg3.

<u>Lineární EDS analýza – hloubka výsledného mikropovlaku</u>



Obr. 1-58 Místo lineární EDS analýzy v oblasti povlaku.



Obr. 1-59 EDS záznam koncentrace jednotlivých prvků (C, F, O) u mikropovlaku.



Obr. 1-60 Morfologie měřeného výsledného mikropovlaku [22].



Obr. 1-61 Morfologie měřeného výsledného mikropovlaku [22].



Obr. 1-62 EDS záznam koncentrace jednotlivých prvků (C, F, O, Zr) u mikropovlaku.

<u>Shrnutí</u>

Výzkum a vývoj nového vícevrstvého povlaku byly realizovány za účelem vytvořit povlak na Al formách (na slitinu AlMg₃) pro výrobu pneumatik s cílem dosažení většího počtu výrobních cyklů mezi jednotlivými procesy čištění při procesu výroby pneumatik. Je potřeba rovněž i zdůraznit, že se jedná o nové vícevrstvé povlakování, které vychází z nutnosti, že povrchová odpudivá vrstva není přilnavá pouze na hliníkový povrch, ale navíc v rámci formy jsou do povrchu segmentů zalévané také nerezové lamely z chrom-niklové °Cele, a je tedy nutnost zachovat mikropovlak i na těchto lamelách. Použitím nového mikropovlaku se zásadně zvýší produktivita práce a prodlouží životnost kokily. Nový mikropovlak zamezuje znečišťování kokil při výrobě pneumatik, zvyšuje povrchovou odpudivost a nepřilnavost mezi hliníkovou kokilou a vulkanizační směsí, zlepšuje povrchovou kvalitu vyrobených pneumatik, prodlužuje počet výrobních cyklů mezi jednotlivými procesy čištění, zvyšuje celkovou produktivitu práce a prodlužuje životnost kokil.

Nově vyvinutá technologie mikropovlakování je tvořena dvěma vrstvami, a to základním metalikem a tepelně zpracovaným teflonem (PTFE disperze). Povrch před povlakováním vyžaduje speciální přípravu povrchu a jeho chemické čištění a pasivaci. Mikropovlak na povrchu formy, který je tvořený jednotlivými mikrovrstvami, má vliv na zvýšení počtu cyklů (tj. od nasazení formy po její čištění) o 200 až 400 % u nových forem oproti formám bez povlakování. Z hlediska provedených analýz mikropovlaku lze konstatovat, že dosažený mikropovlak dosahuje tloušťku 20 až 25 µm a jeho identifikace jak kvalitativní, tak i kvantitativní (hloubka povlaku, složení) byla provedena na elektronovém rastrovacím mikroskopu. Co se týče oblasti chemického složení, byly provedeny bodové a plošné EDS analýzy v oblasti povlaku pro přesnější analýzu identifikace a přítomnosti prvků v povlaku na základě znalostí o použitých povlakovacích látkách. Výsledky analýz pak potvrzují přítomnost především C, F, O, Si a Zr v °Chranném povlaku, které pochází z použitých chemikálií k povlakování. Zajímavou analýzou je lineární EDS analýza, která dokládá přítomnost Zr i v povrchově vrstvě, který pochází ze základní pasivace a dochází ke kontaminaci a vzlínání Zr do vrstvy metalika a povrchového teflonu. Také analýza přípravku Alfiflonu 39 dokázala velice kvalitní vláknité propojení se základním materiálem s patrným napojením na kompaktní vrstvu nejjemnějších fluorpolymerních nanočástic.

1.7.2 Povlak na bázi PTFE s přídavkem nanočástic TiO2 [22]

Nanokompozitní povlak slouží k povlakování forem tvořených ze slitin typu Al-Si za účelem prodloužení životnosti těchto forem. Pro zvýšení doby životnosti a otěruvzdornosti jsou do PTFE povlaku přidávané TiO₂ nanočástice. Kovová forma je složena z 8 až 32 segmentů. Pracovní teplota se obvykle nachází v rozmezí 150 až 170 °C (může být i vyšší podle přidaných aditiv do pryžového materiálu). Uvedený materiál i povlak odolávají těmto teplotám. Uvedený způsob řešení je vhodný jak pro nově vyrobené formy, tak pro použité formy, pro ty však ovšem po jejich vyčištění.

Popis technologie povlakování

Technologie povlakování je tvořena kombinací nanovrstvy a částic oxidu titaničitého, které dle výsledků výzkumu kladně ovlivňují vlastnosti forem pro odlévání. Již samotný povlak zvyšuje počet cyklů mezi údržbami. Předpoklad prodloužení tohoto intervalu vychází z identifikace částic zachycených v povlaku a ze zvýšení parametru koeficientu tření. Vrstva vytvořená tímto způsobem má tloušťku 20 až 25 µm, proto nedochází tedy k ovlivnění výsledného vulkanizovaného výrobku.

V první fázi je nutné připravit nanočástice z tablet oxidu titaničitého. Ty se rozemílají pomocí planetového kulového mlýna. Zde vzhledem k velikosti částic je nutné využití koloidního mletí. Konkrétní podmínky mletí jsou uvedeny níže v Tab. 1-8. Druhá fáze představuje samotné povlakování. Zde je nejprve provedena po dobu 1 až 2 minut odmašťovací a odmořovací lázeň s pH 11,0 až 12,5 zahřátá pomocí ohřívacího zařízení na teplotu 50 až 70 °C. Následuje oplachování v demineralizované vodě o teplotě 20 až 30 °C, poté metalický roztok s pH 4,8 až 5,2 s ohřátím na teplotu 25 až 30 °C po dobu 2 až 3 minuty. Dále je proveden oplach v demineralizované vodě o teplotě 20 až 30 °C a sušení v horkovzdušné peci při teplotě 110 až 115 °C. Po sušení je aplikována finální lázeň o teplotě 60 až 65 °C a pH 7,5 až 8,5, a to po dobu 15 až 16 minut. Konečnou fází je sušení v horkovzdušné peci na 100 °C po dobu 30 až 40 minut. Při manipulaci s materiálem nesmí vzorek přijít do nechráněného kontaktu s rukama, je tedy nutné využití rukavic po celou dobu povlakování.

Popis použitých přípravků

Slitina

Podkladem pro povlak je slitina typu AlSi₁₀MgMn.

Částice

Přídavek ve formě částic byl oxid titaničitý ve formě prášku namletého na nanometrické měřítko v planetovém kulovém mlýnu.

Přípravek P1

Alkalický přípravek k odmašťování na vodní bázi s obsahem 30 až 50 % hydroxidu sodného s maximální koncentrací 5 % tetranatrium-ethylemdiamintetraacetátu. Je to kapalina žluté barvy se slabým zápachem o hustotě přibližně 1 400 kg.m⁻³ a pH 14.

Přípravek P2

Tekutá kombinace tenzidů na vodní bázi s obsahem aminů do 10 %. Je to kapalina žluté barvy s charakteristickým zápachem a hustotě přibližně 1 000 kg.m⁻³ a pH 9, která je s vodou mísitelná. Přípravek je určený ke zlepšení odmaštění v alkalických lázních.

Přípravek P3

Přípravek je tekutý vysoce účinný zirkonový pasivační prostředek, který je určený pro vytváření nanomolekulárních povrchů chránících různé kovové povrchy před korozí. Obsahuje do 0,5 % kyselinu hexafluorozirkoničitou. Je to bezbarvá, lehce kalná kapalina se slabým zápachem, hustotou přibližně 1 000 kg.m⁻³ a pH 1 až 2.

Přípravek P4

Polytetrafluoerthylenová disperze na vodní bázi rozptýlitelná ve vodě s obsahem do 5 % neionogenní povrchově aktivní látky. Je to kapalina bílé barvy se slabým zápachem po amoniaku s hustotou přibližně 1 500 kg.m⁻³, pH 9 až 10 a bodem varu 100 °C, která obsahuje 4,5 až 6,5 g/l pevných částic. Je to přípravek pro ošetření povrchu hliníku po anodické oxidaci.

Přípravek P5 – A

Přípravek na vodní bázi s obsahem do 10 % kyseliny dusičné. Je to bezbarvá kapalina se specifickým zápachem o hustotě přibližně 1 000 kg.m⁻³ a pH 1, která je mísitelná s vodou. Přípravek je určený ke korekci hodnoty pH roztoku lázně.

Přípravek P5 – B

Přípravek na vodní bázi s obsahem do 10 % hydrogenuhličitanu a do 10 % amoniumkarbamátu. Je to bezbarvá kapalina se specifickým zápachem o hustotě 1 000 kg.m⁻³ a pH 8 až 9, která je mísitelná s vodou. Přípravek je určený ke korekci hodnoty pH roztoku lázně.

Návrh postupu nového řešení

• Příprava oxidu titaničitého

Příprava prášku oxidu titaničitého koloidním mletím na nanometrické hodnoty na planetovém kulovém mlýnu PM 100. Parametry mletí jsou popsány v Tab. 1-8, velikost částic je uvedena na Obr. 1-63. Po mletí byl prášek přeset na analytickém síťovacím stroji AS 200.

Element Series	unn.	C norm. [wt.%]	C [wt.%]	Atom. C Error [at.%]	(3 Sigma) [wt.%]
Aluminium K-series	74.29	63.20	47.63	11.28	
Carbon K-series	21.24	18.06	30.58	15.93	
Oxygen K-series	15.13	12.87	16.36	9.35	
Magnesium K-series	2.87	2.44	2.04	0.63	
Fluorine K-series	3.09	2.63	2.81	2.71	
Silicon K-series	0.94	0.80	0.58	0.28	
Total:	117.5	5 100.00	0 100.00		

Tab. 1-8 Parametry mletí TiO₂ v kulovém mlýnu.



Obr. 1-63 Identifikace nanočástic TiO₂.

•	<u>Odmaštění a</u>	<u>odmoření</u>
	Složení:	15 g/l P1 + 3g/l P2 + demineralizovaná voda
	Teplota:	50 až 55 °C
	pH:	11,0 až 12,5
	Doba:	2 až 3 minuty
	Poznámka:	Obsah hliníku v lázni musí být pod 10 g/l v roztoku.
•	<u>Oplach</u>	
	Složení:	Demineralizovaná voda
	Teplota:	20 až 30 °C
	Doba:	Krátce
•	<u>Povlakování</u>	I. Fáze
	Složení:	40 g/l P3+ demineralizovaná voda
	Teplota:	25 až 30 °C
	pH:	4,8 až 5,2
	Doba:	1 až 2 minuty
	Poznámka:	pH lázně nesmí překročit hodnotu 5,2; pro úpravu pH se používají
		přípravky P – A (zvýšení pH) a P5 – B (snížení pH).
•	<u>Oplach</u>	
	Složení:	Demineralizovaná voda
	Teplota:	20 až 30 °C
	Čas:	Krátce
•	Sušení	

Zařízení:	Horkovzdušná sušicí pec
Teplota:	110 až 115 °C
Čas:	20 až 25 minut

Povlakování II. Fáze • 10 až 12 g/l P4 + demineralizovaná voda Složení: Teplota: 60 až 65 °C pH: 7,5 až 8,5 Čas: 15 až 16 minut Poznámka: Materiál po II. fázi povlakování neoplachovat. Sušení . Horkovzdušná sušicí pec Zařízení:

Teplota:	100 °C
Čas:	30 až 40 minut
Poznámka:	Pec musí být předehřáta na danou teplotu.

Schéma uvedeného příkladu skutečného technického řešení je na Obr. 1-63.



Obr. 1-64 Schéma skutečného technického řešení povlaku.

Vyhodnocení pomocí elektronové mikroskopie

Výsledky získané pomocí elektronových mikroskopů lze rozdělit na tři části. V první části jsme využili skenovací elektronový mikroskop TESCAN Vega 3 s EDS analyzátorem BRUKER X-FLASH. Pomocí tohoto zařízení bylo identifikováno rovnoměrné rozložení částic (viz Obr. 1-65). Snímek EDS analýzy je na Obr. 1-67 a výsledek měření v Tab. 1-9. Jedná se tedy o částici oxidu titaničitého. Na základě Tab. 1-9 lze konstatovat, že hliník a křemík jsou ze substrátu. Kyslík, fluor a uhlík jsou prvky, z nichž se skládá povlak. Titan je z dodávaného oxidu titaničitého.



Obr. 1-65 Snímek rovnoměrného rozložení částic.

Spectrum:



Obr. 1-66 Identifikace částic TiO₂ pomocí EDX analýzy.



Obr. 1-67 Vyhodnocení EDX analýzy.

Tab. 1-9 Vyhodnocení EDX analýzy z místa uvedeného na Obr. 1-65.

-						
Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error	(3 Sigma) [wt.%]
Oxygen Fluorine Titanium Aluminium Silicon	K-series K-series K-series K-series K-series	43.35 23.08 19.30 12.16 0.47	39.01 20.77 17.37 10.94 0.43	46.25 20.74 6.88 7.69 0.29		35.06 24.17 2.10 2.38 0.29
	K-series Total:	111.13	11.49	18.14		18.84

V druhé části byl použit skenovací elektronový mikroskop Zeiss SEM-FIB CrossBeamAuriga. Při této analýze byl hodnocen vzorek, jenž byl v řezu po metalografickém výbrusu. Na Obr. 1-68 je označeno místo, ve kterém analýza probíhala. Obr. 1-69 označuje rozložení jednotlivých identifikovaných prvků s jasným největším množstvím hliníku z povlakovaného podkladu. Množství jednotlivých prvků je pak uvedeno v grafu na Obr. 1-70, kde lze identifikovat Al, Si, Mg, Mn a Fe jako složky podkladového materiálu, F, C, O jako složky teflonového povlaku a Ti a O jako přidané nanočástice. Ca lze označit jako nečistotu zachycenou na vzorku při jeho manipulaci. Obr. 1-71 poukazuje na grafické rozložení jednotlivých prvků.



Obr. 1-68 Označení vyhodnocovaného místa.



Obr. 1-69 Vyhodnocení rozložení jednotlivých prvků na označeném místě.



Obr. 1-70 Grafické znázornění množství jednotlivých prvků ve vyhodnocovaném místu.



Obr. 1-71 Grafické rozložení jednotlivých prvků.

Z důvodu podrobnější analýzy byl jako další typ elektronového mikroskopu zvolen takový, který je schopný vytvořit snímky v uspokojivé kvalitě i ve větším

zvětšení – jedná se o typ Thermo Scientific Q250 Analytical SEM. Na Obr. 1-72 je snímek povlaku, z něhož můžeme usuzovat rovnoměrné rozložení povlaku teflonu s nanočásticemi. Obr. 1-73 zachycuje opět velikost částic TiO₂, které vyhovují kritériu nanoměřítka. Následně byl vzorek podroben EDS analýze (na Obr. 1-74 je zachyceno vyhodnocované místo). Obr. 1-75 je grafické znázornění jednotlivých prvků. Na sadě snímků na Obr. 1-75 je zachyceno grafické rozložení jednotlivých prvků. Dle těchto snímků lze usuzovat, že Al, Si, Mg, Mn a Fe jsou prvky z podkladového materiálu, prvky F, O, Zr a C jsou součástí povlaku a Ti a O jsou základem pro TiO₂.



Obr. 1-72 Rovnoměrné rozložení PTFE povlaku s nanočásticemi TiO₂.



*Obr. 1-73 Velikost částic TiO*₂ *v PTFE povlaku.*



Obr. 1-74 Snímek oblasti vyhodnocované EDS analýzou.



Obr. 1-75 Grafické znázornění jednotlivých prvků.



Obr. 1-76 EDS analýza místa zachyceného na Obr. 65.

Vyhodnocení drsnosti

U vyhodnocování drsnosti byl sledován parametr Ra, Rz a Rt. Každý vzorek byl měřen 10krát. Měření probíhalo na přístroji Hommel Tester T8000 dle normy ČSN EN ISO 4288. Nebyl zjištěn rozdíl mezi samotným PTFE povlakem a PTFE povlakem obohaceným o částice oxidu titaničitého. Lze tedy říci, že jakost povrchu vulkanizovaného pryžového materiálu zůstane stejná. Hodnoty aritmetického průměru jsou uvedeny v Tab. 1-10.

Hodnoty drsnosti								
Р	ovlak PTFI	E	Povlak PTFE + TiO ₂					
Ra	Rz	Rt	Ra Rz R					
1,50	7,93	11,97	2,30	13,71	20,09			

Tab. 1-10 Vyhodnocení parametru drsnosti.

Vyhodnocení součinitele tření

Test otěruvzdornosti byl prováděn vždy na pěti vzorcích na přístroji Tribolab 47540 dle normy ASTM G 132-96. Došlo ke změření součinitele tření. Test probíhal při zatížení 2 N, dráze 10 mm a čase 60 sekund. Test se prováděl na vzorku se samotným PTFE povlakem a následně na vzorku s PTFE povlakem + TiO₂. Měření se vždy opakovalo 5 krát. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 1-11, přičemž lze pozorovat zvýšení otěruvzdornosti u vzorku s TiO₂.

Tab. 1-11 Vyhodnocení součinitele tření.

Hodnoty třecího koeficientu				
vzorek s PTFE povlakem vzorek s PTFE povlakem + TiO ₂				
0,09	0,13			

U v tabulce uvedených hodnot třecího koeficientu je znatelný pětinásobný nárůst u vzorku s PTFE povlakem s přídavkem nanočástic na bázi titanu oproti vzorku se samotným PTFE povlakem. Dalším pozitivním výsledkem laboratorního testování je zachycení a rovnoměrné rozložení částic ve zmíněném nanokompozitním povlaku.

1.7.3 Výzkum nové kompozitní mikrovrstvy TiAlN(C, O) pomocí magnetronového naprašování

Výzkum a analýza mikropovlaku byla provedena na obráběcím nástroji (vrtáku) s kompozitní slabou mikrovrstvou TiAlN nového složení aplikovanou pomocí magnetronového naprašování metodou HIPIMS. Cílem výzkumu bylo provést chemickou analýzu složení vrtáku, chemickou analýzu složení povlaku TiAlN, analýzu homogenity a morfologie povlaku, analýzu povrchu povlaku a jeho drsnosti a měření tloušťky povlaku

po obvodu nástroje. Chemické složení získané kompozitní vrstvy TiAlN bylo zkoumáno pomocí EDS analýz, přičemž přítomnost titanu, hliníku a dusíku v povlaku byla zjištěna v poměru 1.4 : 1.1 : 1.0. Dále byl v povlaku identifikován také v malém množství uhlík (2,5 %) a kyslík (1,5 %) jako znečišťující prvky pocházející z dané technologie. Technologie magnetronového povlakování metodou HIPIMS zaručuje vysoce homogenní rozložení jednotlivých prvků, které obsahuje kompozitní vrstva. Morfologie kompozitního TiAlN povlaku je tvořena lamelárním vrstvením vedle sebe, kde jednotlivé lamely jsou souvislé a rovnoměrné v úzkém rozpětí velikosti a dosahují tloušťku v rozmezí 0,7 až 1,0 μm. V rámci analýzy detailu povrchu jsou patrné globulární nanostruktury, homogenně rozmístěné na povrchu, s velikostí pohybující se v intervalu 15 až 30 nm a hodnotou drsnosti dosahující 20,5 nm pro čtverec 10 x 10 μm². Měřená tloušťka TiAlN vrstvy se pohybuje v rozmezí od $0.57 \,\mu\text{m}$ do maximálně $1.76 \,\mu\text{m}$, ale například ve vzdálenosti přibližně 0,3 a 0,5 mm od špičky jsou místa prakticky bez vrstvy a celkově jsou v úseku 6,4 mm patrná čtyři místa, kde je tloušťka vrstvy prakticky nulová. Z toho lze konstatovat, že technologie magnetronového povlakování metodou HIPIMS zaručí u vrtáku požadované chemické složení a výbornou homogenitu v rozložení jednotlivých prvků v povlaku, ale nezaručí rovnoměrnou tloušťku povlaku u složitějších tvarů. Lze tedy konstatovat, že bude potřeba více měnit pozici vrtáku při povlakování, aby byla pokryta i stíněná místa a dosáhlo se rovnoměrnějšího povlaku [21].

V současné době se pro většinu řezných nástrojů, které se vyrábí z kompozitních materiálů práškovou metalurgií, používá cementovaný karbid (např. WC, TiC, TaC) a jako pojicí materiál Co. Pro přesnou identifikaci složení základního materiálu řezného nástroje (vrtáku, viz Obr. 1-77) byla provedena XRD analýza vrtáku za pomocí rentgenové difrakce. Ta poskytla informaci o přesném složení těla jádra vrtáku před jeho následným povlakováním. Z výsledků XRD analýz (Obr. 1-78, Tab. 1-12) je patrné, že základním materiálem vrtáku je wolfram (88,6 %) spolu s uhlíkem ve formě WC a dále je přítomen jako pojicí materiál kobalt (přibližně 10,3 %) [21].



Obr. 1-77 Oblast jádra nástroje zkoumaná pomocí XRD analýzy, příčný řez vrtákem.

No.	Component	Result	Unit	Det. limit	El line	Intensity	w/o normal
1	Na	0.0961	mass%	0.04360	Na-KA	0.0156	0.0981
2	Al	0.0292	mass%	0.00898	Al-KA	0.0336	0.0298
3	Si	0.0255	mass%	0.03219	Si-KA	0.0270	0.0260
4	S	0.157	mass%	0.01240	S-KA	0.1371	0.1603
5	CI	0.189	mass%	0.02099	Cl-KA	0.0420	0.1927
6	K	0.0895	mass%	0.02313	K -KA	0.0291	0.0913
7	Ca	0.0594	mass%	0.01915	Ca-KA	0.0360	0.0606
8	Cr	0.381	mass%	0.02621	Cr-KA	0.2115	0.3885
9	Fe	0.0545	mass%	0.02385	Fe-KA	0.0771	0.0556
10	Co	10.3	mass%	0.02747	Co-KA	20.2596	10.5141
11	w	88.6	mass%	0 11172	W-LA	83.0393	90.4191

Tab. 1-12 XRD – prvkové zastoupení materiálu nástroje.



Obr. 1-78 Chemické složení jádra nástroje pomocí XRD.

Princip PVD povlakování vrtáku kompozitní vrstvou TiAlN metodou HIPIMS

Metoda PVD (*Physical Vapour Deposition*) je charakteristická nízkými pracovními teplotami. Při PVD technologii nevzniká vůbec anebo jen velmi omezeně difuzní propojovací vrstva, mezi povlakem a substrátem (povlakovaným materiálem) zůstává ostré rozhraní a adhezní síly jsou realizovány pouze fyzikálním principem. Metoda HIPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) je progresivní metoda depozice vrstev s řízením toku materiálu na substrát díky ionizaci rozprášeného materiálu. Samotný princip naprašování povlaků metodou HIPIMS je jednoduchý. Je potřebný zdroj částic (target) s kinetickou energií, vhodné jsou například ionty Ar+ (viz. Obr. 1-79), a v případě tvorby vrstvy i s dusíkem, uhlíkem či kyslíkem také příslušné plyny (dusík, metan, kyslík atd.). Princip magnetronového naprašování přináší množství výhod, například v možnosti vytváření různých variací povlaků v závislosti na typu terče, který je odprašován. Z principu je možné odprašovat různé vodivé i nevodivé prvky (Ti, Al, Zr, C, Cu, B, Si atd.) v různých poměrech a spolu s přivedenými plyny (dusík, kyslík, metan, vodík atd.) vytvářet kombinace různých povlaků, a to včetně nevodivých nebo kompozitních vrstev (Obr. 1-80).


Obr. 1-79 Princip HIPIMS naprašování (zdroj CemeCon) [21].

Při přípravě zkoumaného kompozitního povlaku na vrtáku byly použity zdrojové terče pro tvorbu TiAlN povlaků. Jedná se o Ti desky, ve kterých jsou zalisovány světle zbarvené Al válečky (Obr. 1-80). Při povlakovacím procesu je zdrojový terč bombardován atomy argonu a kryptonu. Uvolněné částice Ti + Al spolu s přivedeným plynem dusíkem vytvoří na povrchu vrtáku povlak TiAlN. Změnou množství Al válečků v titanové desce je možné ovlivňovat výsledné chemické složení povlaku (poměr mezi titanem a hliníkem) [21].



Obr. 1-80 TiAl terč (target) s dusíkovou atmosférou pro přípravu TiAlN povlaku (zdroj CemeCon) [21].

Konstrukce vrtáku a přehled použitých metod analýzy materiálu a povlaku

Jedná o tříbřitý vrták (Obr. 1-81) vyrobený práškovou metalurgií (popsána v úvodu této kapitoly). Na Obr. 1-82 jsou naznačeny oblasti, na které byl nástroj rozřezán a u nichž probíhaly jednotlivé analýzy. Přehled analýz a určení místa výběru vzorků jsou uvedeny v Tab. 1-13.

Výzkum byl zaměřen na následující oblasti:

- chemické složení základního materiálu vrtáku (substrátu),
- chemické složení materiálu povlakované vrstvy různými metodami,
- měření tloušťky povlakované vrstvy,
- analýza kvality povrchové vrstvy vrtáku,
- analýza souvislosti povlaku TiAlN na pracovní části vrtáku.



Obr. 1-81 Snímek z elektronového rastrovacího mikroskopu, dokládá příčný řez vrtákem v jeho pracovní části.





Označení místa výběru vzorku	Předmět zkoumání	Přístroje a použité metody
Α	Chemické složení základního materiálu	XRD analýza vrtáku za pomocí rentgenové difrakce
В	Měření tloušťky vrstvy, analýza souvislosti povlaku TiAlN na pracovní části vrtáku	Konfokální laserový mikroskop OLS 3100 (firma OLYMPUS)
С	Chemické složení materiálu povlakované vrstvy různými metodami, analýza kvality povrchové vrstvy vrtáku (morfologie povrchu a drsnost vzorku)	Elektronový rastrovací mikroskop s EDS analyzátorem (firma TESCAN) Mikroskopie atomárních sil AFM na mikroskopu Dimension ICON (Bruker Corp.)

Tah	1-13	Přehled	analýz	a	určení	místa	v	vhěru	vzorku	
uv.	1-15	1 remeu	unuiy2	u	urceni	misiu	V.,	yberu	<i>v</i> ₂ 0 <i>i ku</i> .	

Analýzy povlaku pomocí skenovací elektronové mikroskopie a EDS analýza povlaku

Pro povrchové zobrazování povlaku byla použita skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a byl využit mikroskop SEM (Tescan, LYRA3 GMU, Brno, Česká republika). Chemická analýza mikropovlaku TiAlN byla provedena pomocí EDA analýzy, přičemž bylo zkoumáno prvkové rozložení v povlaku z hlediska homogenity a struktury povlaku. Urychlovací napětí elektronů bylo nastaveno na 5 kV. Všechny studované vzorky musely být naprášeny kovem, aby byl povrch elektricky spojitý. Chemické složení a atomární zastoupení byly zkoumány energeticky disperzní rentgenovou spektroskopií (EDS, X-MaxN analyzátor, SDD detektor 20 mm², Oxford Instruments, Abingdon-on-Thames, Velká Británie). Urychlovací napětí metody SEM-EDS bylo nastaveno na 5 kV.

Bodová EDS analýza vybraného místa (Obr. 1-83) kompozitního TiAlN povlaku potvrdila přítomnost prvků s následujícím procentuálním zastoupením: Ti (38,5 %), Al (30,3 %), N (27,3 %), C (2,5 %) a O (1,5 %), viz Obr. 1-84 a Tab. 1-14. Analýza prokázala v kompozitním TiAlN povlaku titan, hliník a dusík v poměru 1,4 : 1,1 : 1,0 (poměr titanu a hliníku je možné upravit obsahem hliníku v targetu). Dále je v povlaku přítomen v malém množství uhlík (2,5 %) a kyslík (1,5 %) jako znečišťující prvky pocházející z dané technologie.



Obr. 1-83 Místo vybrané pro bodovou analýzu povlaku.



Obr. 1-84 EDS záznam jednotlivých prvků.

Prvek	Prvková koncentrace [wt. %]
Ti	$38,5 \pm 0,1$
Al	$30,3 \pm 0,1$
Ν	$27,3 \pm 0,1$
С	$2,5 \pm 0,1$
0	$1,5 \pm 0,1$

Tab. 1-14 Výsledná analýza koncentrací jednotlivých prvků (Alfipas 7818, oblast B).

<u>Morfologie povlaku</u>

Na následujících obrázcích (Obr. 1-85 až Obr. 1-88) je zobrazena povlakovaná vrstva TiAlN na vrtáku a označeno místo zkoumání (písmeno A), které je pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu SEM zobrazeno v různých zvětšeních. Dochází k postupnému přibližování oblasti zobrazené na Obr. 1-85 tak, aby byla identifikována morfologie povlaku z hlediska použité technologie magnetronového naprašování metodou HIPIMS. V kompozitním povlaku TiAlN jsou patrné ojedinělé a samostatné póry o velikosti maximálně 8 až 10 µm (Obr. 1-86) nebo samostatné cizorodé částice o velikosti maximálně 10 až 15 µm (Obr. 1-86 a Obr. 1-87). Snímky dokládají, že morfologie povlaku TiAlN je tvořena lamelárním vrstvením vedle sebe, kde jednotlivé lamely jsou rovnoměrné v úzkém rozpětí velikosti a dosahují tloušťku v rozmezí 0,7 až 1,0 µm (Obr. 1-88).



Obr. 1-85 Místo zkoumání (označeno písmenem A).



Obr. 1-87 Oblast A po zvětšení o ploše 100 x 100 um.



Obr. 1-86 Oblast A po zvětšení o ploše 500 x 500 um.



Obr. 1-88 Oblast A po zvětšení o ploše 25 x 25 um.

Rozložení jednotlivých prvků v povlaku TiAlN

Na skenovacím elektronovém mikroskopu byla provedena i EDS analýza, která potvrdila velmi kvalitně provedenou homogenizaci jednotlivých prvků a jejich rovnoměrné zastoupení v dané vrstvě. Bylo sledováno rozložení prvků použitých k povlakování (titan, hliník, dusík) a také uhlíku jako příměsového prvku. Na základě výsledků rozložení jednotlivých prvků dle provedených EDS analýz lze konstatovat velice homogenní rozložení prvku titanu, hliníku a dusíku (Obr. 1-89 až Obr. 1-91, světlé body), u uhlíku jsou patrné dvě oblasti větší nehomogenity oproti zbytku zkoumané oblasti (Obr. 1-92, světlé body).



Obr. 1-89 EDS analýza (mapping) rozložení titanu.



Obr. 1-91 EDS analýza (mapping) rozložení dusíku.



Obr. 1-90 EDS analýza (mapping) rozložení hliníku.



Obr. 1-92 EDS analýza (mapping) rozložení uhlíku.

Analýza povrchu vrtáku AFM mikroskopií

Morfologie povrchu a drsnost vzorku byla zkoumána mikroskopií atomárních sil (AFM). Pro AFM analýzu byl použit mikroskop Dimension ICON (Bruker Corp.), QNM režim ve vzduchu. Byl použit křemíkový hrot na nitridovém držáku SCANASYST-AIR s konstantou pružnosti 0,4 nm⁻¹. Pro zpracování dat byl použit software NanoScope Analysis. Střední hodnota drsnosti (Ra) představuje průměr odchylek od střední roviny vzorku. Jak je patrné ze snímků z mikroskopie atomárních sil (a optického mikroskopu), povrch vrtáku vykazuje také lamelární morfologii (Obr. 1-93) v souladu s výsledky z rastrovacího elektronového mikroskopu, s hodnotou drsnosti 20,5 nm pro čtverec 10 x 10 µm². V rámci analýzy detailu povrchu (čtverec 1 x 1 µm²) jsou patrné globulární nanostruktury, homogenně rozmístěné na povrchu, s velikostí pohybující se v intervalu 15 až 30 nm. Jako alternativní zobrazení byly u všech 2D vzorků použity rovněž stínované snímky ("kovový lesk", "shaded", Obr. 1-94 až Obr. 1-97). U všech vzorků jsou rovněž uvedeny hodnoty efektivní plochy skenu (S) a odchylka (nárůst) od základní plochy.



Obr. 1-93 Oblast skenu na povrchu vrtáku.



Obr. 1-94 EDS – morfologie povrchu a měření drsnosti TiAlN povlaku vzorku (vrták, 3 mikrony, shaded 2D).



Obr. 1-96 EDS – morfologie povrchu a měření drsnosti TiAlN povlaku vzorku (vrták, 10 mikronů, 2D, S = 102,0 μm² / 1,94 %).



Obr. 1-95 EDS – morfologie povrchu a měření drsnosti TiAlN povlaku vzorku (vrták, 10 mikronů, 3D, Ra = 20,5 nm, RMS = 25,8 nm).



Obr. 1-97 EDS – morfologie povrchu a měření drsnosti TiAlN povlaku vzorku (vrták, 10 mikronů, shaded, 2D, Ra = 17,5 nm; RMS = 22,4 nm).

Analýza souvislosti povlaku TiAlN na pracovní části vrtáku

Analýza a měření tloušťky povlaku TiAlN byly provedeny v pracovní části vrtáku v kolmém řezu pomocí laserového konfokálního mikroskopu OLS 3000. Měření bylo po celé pracovní délce vrtáku v kolmém řezu od špičky, přes vedlejší ostří, vedlejší hřeb až po fazetku, a to v celkové měřené délce 6,4 mm (Obr. 1-98). Struktura TiAlN vrstvy je dobře identifikovatelná oproti základnímu materiálu vrtáku a lze bez problému měřit tloušťku vrstvy (Obr. 1-99). Měřená tloušťka TiAlN vrstvy se pohybuje v rozmezí od 0,57 μm do maximálně 1,76 μm, ale přibližně 0,3 a 0,5 mm od špičky jsou místa prakticky bez vrstvy (Obr. 1-100 a Obr. 1-101). Z celkové vizualizace měřeného úseku 6,4 mm jsou patrná čtyři místa (na Obr. 1-102 označena písmeny A, B, C, D), u kterých je tloušťka vrstvy prakticky nulová.





Obr. 1-98 Zobrazení měřené délky povlakované TiAlN vrstvy nástroje.

Obr. 1-99 Konfokálním mikroskopem zobrazená měřená povlakovaná TiAlN vrstva.



Obr. 1-100 Znázornění tloušťky TiAlN vrstvy nástroje v měřeném úseku s označením slabých míst povlakované vrstvy.



Obr. 1-101 Znázorněné místo povlakované vrstvy nástroje, kde povlak prakticky zcela chybí.



Obr. 1-102 Celková vizualizace měřeného úseku vrstvy nástroje s vyznačením kolísavé tloušťky vrstvy.

<u>Shrnutí</u>

U vrtáku byl proveden výzkum z hlediska vyhodnocení kvality a použité technologie magnetronového naprašování metodou HIPIMS pro možnost povlakování vrtáku kompozitní vrstvou TiAlN(C, O) nového složení. EDS analýzy chemického složení získané kompozitní vrstvy TiAlN poukázaly na přítomnost titanu, hliníku a dusíku v povlaku v poměru 1,4 : 1,1 : 1,0. Dále byl v povlaku v malém množství přítomen také uhlík (2,5 %) a kyslík (1,5 %) jako znečišťující prvky pocházející z dané technologie. Technologie povlakování zaručuje vysoce homogenní rozložení jednotlivých prvků, které kompozitní vrstva obsahuje. Morfologie kompozitního TiAlN povlaku je tvořena lamelárním vrstvením vedle sebe, přičemž jednotlivé lamely jsou souvislé a rovnoměrné v úzkém rozpětí velikosti

a dosahují tloušťku v rozmezí 0,7 až 1,0 μ m. Toto zjištění bylo identifikováno na konfokálním laserovém mikroskopu a bylo potvrzeno také AFM mikroskopií. V rámci analýzy detailu povrchu (čtverec 1 x 1 μ m²) jsou patrny globulární nanostruktury, homogenně rozmístěné na povrchu, s velikostí pohybující se v intervalu 15 až 30 nm a hodnotou drsnosti dosahující 20,5 nm pro čtverec 10 x 10 μ m² [21].

Analýza a měření tloušťky povlaku TiAlN byly provedeny v celé pracovní části obvodu povlakovaného vrtáku, a to v celkové délce 6,4 mm. Měřená tloušťka TiAlN vrstvy se pohybuje v rozmezí od 0,57 µm do maximálně 1,76 µm, ale přibližně 0,3 a 0,5 mm od špičky jsou místa prakticky bez vrstvy a celkově ve zkoumaném úseku o délce 6,4 mm jsou patrna čtyři místa, u kterých je tloušťka vrstvy prakticky nulová. Na základě toho lze konstatovat, že technologie magnetronového povlakování metodou HIPIMS zaručí u vrtáku požadované chemické složení a výbornou homogenitu v rozložení jednotlivých prvků v povlaku, ale nezaručí u složitějších tvarů rovnoměrnou tloušťku povlaku. Při samotném procesu povlakování bude tedy potřeba více měnit pozici vrtáku tak, aby byla pokryta i stíněná místa a bylo dosaženo rovnoměrnějšího povlaku po celém povrchu vrtáku [21].

Aby bylo potvrzeno deklarované složení 90 % WC + 10 % Co, byla provedena rovněž i chemická analýza samotného materiálu vrtáku. Jelikož byl vrták vyroben technologií práškové metalurgie, byla pro přesnou identifikaci složení základního materiálu řezného nástroje provedena XRD analýza vrtáku pomocí rentgenové difrakce, která poskytla přesné složení těla jádra vrtáku před jeho následným povlakováním. Z výsledků XRD analýz vyplynulo, že základním materiálem vrtáku je wolfram (o obsahu 88,6 %) spolu s uhlíkem ve formě WC, dále je přítomen jako pojicí materiál kobalt (přibližně 10,3 %) [21].

1.7.4 Výzkum nové nanokompozitní multivrstvy typu TiAlCN-TiAlN

Popis experimentálního šetření

Ve výrobě polotovarů mosazných kalíšků je využíváno hlubokotažných °Celových nástrojů. Tyto nástroje jsou ze zušlechtěné °Celi s broušeným povrchem. Základní snahou je depozice dvouvrstvého nanokompozitního povlaku na tyto trny na bázi TiAlN a TiAlCN, které zaručují vysokou odolnost vůči opotřebení a vysokou tvrdost, čímž by mohlo být docíleno delší životnosti nástroje umocněné faktem, že se použitý povlak dá snadno odstranit a případně opět aplikovat, což by znamenalo značné finanční úspory.

Z tohoto důvodu byl vyvinut nový druh tenkých povlakovacích nanovrstev TiAlN a TiAlCN aplikovaných pomocí HIPIMS povlakovací technologií. Cílem výzkumu bylo prozkoumat a analyzovat kompozitní vrstvy TiAlN a TiAlCN nového složení. Odstranění defektů, zlepšení kvality materiálu a zkoumání propojenosti vrstev může spočívat v prozkoumání všech faktorů ovlivňujících tento proces. Konkrétně se jedná o zmapování tloušťky vrstev a jejich konektivity se základním substrátem. Zvýšení povrchové odolnosti proti opotřebení a zvýšení otěruvzdornosti výsledného produktu lze dosáhnout zkoumáním faktorů ovlivňujících proces HIPIMS, jako jsou propojenost a kompaktnost vrstev na povrchu základního materiálu. K povlakování byla jako experimentální materiál použita °Cel 14109 zušlechtěná na 56+2HRC, o následujícím chemickém složení: C (0,98 %), Mn (0,3 %), Si (0,2 %), P (0,027 %) a Cr (1,45 %). Tento materiál má dobrou tvárnost za tepla, vysokou obrobitelnost, vysokou korozní odolnost a pevnost v tahu vyšší než 680 MPa. Vzorky byly připraveny ve formě hlubokotažných nástrojů určených pro tažení nábojnic (Obr. 1-103).



Obr. 1-103 Hlubokotažný nástroj pro výrobu nábojnic.

Analýza kompozitního povlaku hlubokotažného nástroje

Na nástroji byl zhotoven dvouvrstvý povlak metodou PVD s využitím magnetronového naprašování (HIPIMS). Zkušební nástroj se skládá z pracovní zóny, která se následně opotřebovává (Obr. 1-103, oblast A), a kontrolní zóny (Obr. 1-103, oblast B). Obě oblasti mají spodní vrstvu povlaku, kterou je TiAlN, a vrchní, kterou je TiAlCN. Tvorba kompozitního povlaku s plynulým přechodem dvou vrstev odlišného složení vyžadovala specifické podmínky jeho tvorby tak, aby bylo provedení dvojvrstvy technologicky ideální a zároveň bylo dosaženo co nejvyšší kvality povlaku. Hodnoty podmínek při tvorbě povlaku jsou uvedeny v Tab. 1-15 (první sloupec znázorňuje podmínky depozice TiAlN povlaku na povrch běžných řezných nástrojů, další sloupce ukazují hodnoty nanášení kompozitní dvojvrstvy u hlubokotažného nástroje).

Podmínka	TiAlN Vrták	TiAlCN Kompozitní dvojvrstva	TiAlN Kompozitní dvojvrstva	Jednotky
Doba ohřevu	60	60	140	Min
Nejvyšší teplota ohřevu	708	700	690	°C
Čas zahřátí na nejvyšší teplotu	51	50	45	Min
Krypton etching	60	60	60	Min
Teplota při povlakování	580	580	645	°C
Doba povlakování	110	200	200	Min
Depozice (tloušťka povlaku)	3±1	3±1	4±1	μm
Chlazení	30	30	30	Min

Tab. 1-15 Porovnání podmínek tvorby povlaku.

Vzhledem k cílům výzkumu vztaženým k aplikované technologii použití nástroje byly na testovaném hlubokotažném nástroji zvoleny dvě oblasti – oblast A a B (Obr. 1-103). Z každé oblasti byl odebrán a připraven jeden radiální a jeden příčný výbrus. Pozice jednotlivých oblastí byla volena cíleně, neboť se předpokládala rozdílná hodnota opotřebení.

Výsledky experimentálního šetření a jejich diskuse

Pro experimentální část byla použita °Cel 14109. Dle normy EN 94-73 (ocel 100Cr6) se jedná o chromovou °Cel s obsahem uhlíku od 0,9 % do 1,1 % [34]. Nejvyšší procento obsahu z legujících prvků zaujímá chrom (zastoupen od 0,5 % do 1,5 %), díky čemuž °Cel vyniká dobrou odolností proti opotřebení, navíc zajišťuje tvorbu karbidů, které zvyšují tvrdost. Dalším velmi významným prvkem je mangan (obsažen v °Celi od 0,2 % do 0,4 %), který °Celi výrazně zvyšuje prokalitelnost. Chemické složení testované °Celi bylo změřeno pomocí spektrometru Q4 Tasman a výsledky dokumentuje Tab. 1-16.

С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Mo
0,9900	0,2260	0,2820	0,0110	0,0033	1,4800	0,0300	0,0078
Al	Cu	Со	Mg	Sn	Nb	V	Fe
0,0420	0,0210	0,0110	0,0012	0,0055	-	0,0036	96,9000

Tab. 1-16 Chemické složení °Celi 14109 v hmotnostních procentech.

Mikroskopické hodnocení hlubokotažného nástroje

Mikrostruktura základního materiálu a nanesené vrstvy TiAlCN+TiAlC byla zkoumána pomocí elektronového mikroskopu TESCAN VEGA 3 XMU s Oxford EDS analyzátorem. V první sérií byla provedena analýza neopotřebované oblasti B při 2800násobném zvětšení (Obr. 1-104), při kterém nebyl pozorován viditelný rozdíl mezi vrstvami. Celková tloušťka vrstev byla rovnoměrná a její rozměr se pohyboval v rozmezí od 5,17 do 5,82 μm. Ve srovn8ní se studiemi ostatních autorů bylo v tomto případě dosaženo mnohem tenčích jednotlivých vrstev (přibližně 2,6 μm).



Obr. 1-104 Příčný řez povlakované části vzorku s naznačením tloušťky vrstvy.

Výsledky plošné EDS analýzy vybrané oblasti (Obr. 1-105, spektrum 5) prokázaly následující prvkové složení analyzované části kompozitního povlaku TiAlCN: C (39,0 %), N (33,9 %), Ti (15,9 %), Al (10,9 %) a malý obsah Fe (0,3 %). Analýza dokazuje očekávaný obsah titanu, hliníku, uhlíku a dusíku. U další zkoumané oblasti (Obr. 1-105, spektrum 6) byla prokázána přítomnost vrstvy TiAlN s následujícím složením: Ti (28,3 %), Al (27,0 %), N (23,7 %), Fe (12,7 %) a C (8,4 %). Následně byla provedena EDS analýza základního materiálu (Obr. 104, spektrum 7), která identifikovala následující složení: Fe (87,7 %), C (6,6 %), Al (2,3 %), Ti (1,8 %) a Cr (1,5 %). Jak je patrné na Obr. 1-106, došlo k dobré propojenosti vrstev TiAlCN a AlTiN se základním materiálem.



Obr. 1-105 Vybrané oblasti analýz prvkového zastoupení.

EDS analýza byla provedena také pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu, který ukázal velmi rovnoměrné rozložení jednotlivých prvků v dané vrstvě. Bylo sledováno rozložení prvků použitých pro povlakování (titan, hliník a dusík), jakož i uhlíku jako legujícího prvku (viz Obr. 1-106). Z hlediska doložených výsledků rozložení jednotlivých prvků lze konstatovat, že rozložení všech prvků je v posuzované oblasti velmi homogenní.



Obr. 1-106 EDS analýza vrstvy TiAlCN.

Výsledky TEM analýz

Lamela připravená pomocí FIB byla pozorována pomocí EFTEM Jeol 2200 FS (Obr. 1-107). Jak ukazuje Obr. 1-108, lamela byla tvořena °Celovým substrátem, vrstvou povlaku a platinovým krycím materiálem. Povrchová vrstva je tvořena dvěma zřetelně oddělenými oblastmi (Obr. 1-108, oblast B a C). Oblast B představuje kompozitní nanovrstvu přiléhající k substrátu a je tvořena zrny prodlouženými napříč vrstvou. V druhé nanovrstvě v oblasti C byla zrna jemnější.



Obr. 1-107 Přehledový snímek lamely.



Obr. 1-108 Detail vrchní a spodní vrstvy deponovaného povlaku.

Kolmo na vrstvu byl naměřen liniový profil pomocí EDS analýzy. Analýza byla prováděna ve STEM (skenovacím) módu a průřez svazku (spot size) byl 1 nm. Na Obr. 1-109 jsou uvedeny liniové profily všech detekovaných prvků. Koncentrace Fe je vysoká v °Celi a velmi prudce klesá směrem k povrchu, ve vrstvě byl obsah Fe na mezi stanovitelnosti. Za vrstvou je pozorován nárůst obsahu Fe, což může být způsobeno kontaminací. Na vnějším povrchu vrstvy byla detekována zvýšená koncentrace O, která naznačuje přítomnost pasivační vrstvy (tloušťka pasivační vrstvy bývá přibližně 100 nm, což zde odpovídá). Povrchové oxidy jsou směsné Ti a Al. Pt je artefakt z přípravy vzorků, její přítomnost je zaznamenána až za vrstvou oxidů. To potvrzuje přítomnost oxidové vrstvy na původním vzorku. Ga je používáno k "vyřezávání" lamely pomocí FIB, jeho přítomnost je detekována Ga. Kromě morfologie se lišilo také složení jednotlivých nanovrstev, kdy v obou případech byly tvořeny intermetalickou fází, jak dokazují typické "schody" na EDS profilu na Obr. 1-110. Koncentrace N byla ve vrstvě vyšší, ovšem nelišila se pro jednotlivé nanovrstvy. Koncentrace C se zdá být vyšší v povrchové vrstvě, nicméně EDS analýza není pro N a C příliš spolehlivá.



Obr. 1-109 EDS liniový profil všech detekovaných prvků.

Obr. 1-110 EDS liniový profil vybraných detekovaných prvků.

Chemické složení jednotlivých vrstev bylo měřeno pomocí bodové EDS analýzy, a to ve světlejších a tmavších oblastech struktury přilehlé k substrátu a v povrchové části kompozitní multivrstvy (Obr. 1-111). Výsledky ve světlých a tmavých částech struktury přilehlé k substrátu byly shodné v rámci experimentální chyby a pozorovaný kontrast byl způsoben pouze difrakčním kontrastem. V Tab. 1-17 jsou prezentovány výsledky provedené EDS analýzy v podobě poměrů Ti a Al.

Lokalizace analýzy	Ti	Al	Fáze
Subvrstva přilehlá k substrátu	55,2	44,8	TiAl
Povrchová část multivrstvy	71,2	28,8	Ti ₃ Al

Tab. 1-17 Obsah prvků měřený pomocí EDS analýzy [at. %].



Dále byla zkoumána struktura obou subvrstev v místech naznačených na Obr. 1-111.

Obr. 1-111 Mikrostruktura povrchové vrstvy s označenými místy prováděných analýz.

Pomocí elektronové difrakce bylo potvrzeno fázové složení, které odpovídalo poměrům Ti a Al uvedeným v Tab. 1-17. Vrstva přilehlá k substrátu je tvořena relativně hrubozrnnou fází TiAl. Povrchová část multivrstvy je tvořena jemnozrnnou fází Ti₃Al, jak dokazují Obr. 111 a 112. Difraktogramy byly vyhodnoceny pomocí softwaru Crystbox.



Obr. 1-112 SAED (selected area difraction) subvrstvy přilehlé k substrátu, indexováno fází Ti₃Al.

Obr. 1-113 SAED (selected area difraction) povrchové subvrstvy, indexováno fází Ti₃Al.

Vrstva byla dále zkoumána pomocí spektroskopie energetických ztrát elektronů (EELS – *Electron Energy Loss Spectroscopy*). V nanovrstvě přilehlé k substrátu nebyla detekována přítomnost C (viz Obr. 1-114).



Obr. 1-114 EELS spektrum v subvrstvě přilehlé k substrátu, K hrana C (284 eV).



Obr. 1-115 EELS spektrum v povrchové subvrstvě, K hrana C (284 eV).

Naopak v povrchové části multivrstvy byla detekována přítomnost velmi malého množství C, jak ukazuje Obr. 1-115. Výsledky jsou ve shodě s EDS profilem na Obr. 1-110.



Obr. 1-116 EELS spektrum v subvrstvě přilehlé k substrátu, K hrana N (399 eV) a L hrana Ti (455 eV).



Obr. 1-117 EELS spektrum v povrchové subvrstvě, K hrana N (399 eV) a L hrana Ti (455 eV).

Tvar píku Ti je v obou případech srovnatelný, naopak tvar píku N se výrazně liší. Primární vysvětlení může být v odlišných vazebných podmínkách N (jeden pík u TiAl by značil kovovější vazbu a rozeklaný pík u Ti₃Al by odpovídal kovalentnější vazbě). Poměr prvků Ti a N lze vyhodnotit z poměru plochy jednotlivých píků, výsledky jsou uvedeny v Tabulce 18. Pro porovnání jsou uvedeny i poměry obsahů z EDS analýzy. Výsledky jsou v překvapivě dobré shodě, ačkoliv kvantifikace N z EDS analýzy nemusí být přesná.

Tab. 1-18 Poměr obsahů prvku Ti/N.

Lokalizace analýzy	EELS	EDS
Subvrstva přilehlá k substrátu	1,73	1,73
Povrchová část multivrstvy	2,40	2,66

Analýza hlubokotažného nástroje po opotřebení

Po napovlakování hlubokotažného nástroje bylo provedeno testování povlaku v provozu. Hlubokotažný nástroj byl po předání do provozu v kovohutích firmy Měď Povrly a.s. podroben výrobním zdvihům pro výrobu kalíšku. Trn, který byl až doposud využíván ve výrobní sféře, dosáhl počtu 365 000 zdvihů a bylo nutné jej vyměnit. Po následném přidání deponované kompozitní dvouvrstvy TiAlCN+TiAlN dosáhl přibližně dvojnásobné životnosti (702 381 výrobních zdvihů). Po opotřebování nástroje byla provedena analýza vrstvy TiAlCN+TiAlN. Obr. 1-118 (vpravo) znázorňuje místo s předpokládaným maximálním opotřebením (jedná se o místo dotyku hrany nábojnicového kalíšku). Na Obr. 1-118 je vlevo vidět delaminovaná deponovaná vrstva právě v místě největšího opotřebení.



Obr. 1-118 Delaminovaná vrstva a místo nejvyššího poškození nástroje.

Při hodnocení tloušťky vrstvy pomocí elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že došlo k úbytku vrstvy, a to až na hodnotu 0,85 µm. Mikroskopická analýza opotřebené vrstvy pomocí SEM mikroskopie poukazuje na ztenčení deponované vrstvy. Toto ztenčení je důsledkem vysokého počtu pracovních cyklů. Následně provedená EDS analýza (Obr. 1-119) vykazuje u opotřebené vrchní vrstvy TiAlCN následující chemické složení: C (68,7 %), N (17,5 %), Al (9,7 %) a Ti (3,0 %). Při vzájemném porovnání neopotřebeného a opotřebeného nástroje lze konstatovat, že došlo ke snížení obsahu Ti o více jak 14 %. Z analýz vyplývá, že povlak nanesený na nástroj (nábojnice) vykazuje mnohem lepší výkon při výrobě kalíšku (až o 200 %). Hlavní výhodou tohoto povlaku je však především to, že lze po opotřebení nástroje i po tolika cyklech opakovaně nástroj povlakovat a ihned ho opět začít ve výrobě používat. K vyřazení pracovních trnů z provozu muselo dojít v okamžiku, kdy došlo k delaminaci deponované vrstvy od substrátu (tato delaminace je patrná na Obr. 1-120), avšak i v této fázi poškození povlaku jej lze odstranit a použité trny znovu povlakovat.



Obr. 1-119 EDS záznam.



Obr. 1-120 SEM snímek delaminované vrstvy.

<u>Shrnutí</u>

Provedený výzkum byl zaměřen na vývoj a výzkum nového vícevrstevného mikropovlaku pro hlubokotažný nástroj určený pro tažení nábojnic, přičemž bylo dosaženo následujících závěrů:

- Provedená spektrální analýza prokázala, že základním materiálem hlubokotažného nástroje je chromová °Cel s obsahem Cr (1,48 %).
- Analýza povrchové morfologie prokázala dobrou propojenost mezi vrstvami, celková tloušťka byla stanovena na přibližně 5,8 μm.
- Provedená EDS analýza prokázala provedenou homogenizaci jednotlivých prvků a jejich rovnoměrné zastoupení v dané vrstvě (hliník, titan, uhlík a dusík).
- TEM vyrobené lamely prokázala přítomnost dvou vrstev první oblast (spodní část multivrstvy) přiléhající k substrátu je tvořena zrny prodlouženými napříč vrstvou, druhá oblast povrchové části multivrstvy je tvořena jemnějšími zrny.
- Elektronová difrakce potvrdila fázové složení, kde vrstva přilehlá k substrátu je tvořena relativně hrubozrnnou fází TiAl a povrchová nanovrstva je tvořena jemnozrnnou fází Ti₃Al.
- ELLS analýza prokázala, že jeden pík u TiAl by značil kovovější vazbu a rozeklaný pík u Ti₃Al by odpovídal kovalentnější vazbě.
- Provedená EDS analýza opotřebovaného nástroje prokázala ztenčení deponované vrstvy na hodnotu 0,85 μm a snížení obsahu Ti o více jak 14 %.

Na základě výše uvedených závěrů lze konstatovat, že technologie HIPIMS zaručí hlubokotažnému nástroji požadovanou vynikající homogenitu v rozložení jednotlivých prvků v povlaku a rovnoměrnou tloušťku povlaku.

1.8 NANOCHEMIE, MINISTROJE A MINIROBOTI

<u>Medicína</u>

V rámci medicíny se využití nanotechnologií zaměřuje na následující vybrané oblasti:

Cílená likvidace tumorů, kdy se využívá absorpčních schopností nanočástic cíleně usazených v nádorových tkáních, kdy po ozáření infračerveným laserovým nebo vysokofrekvenčním elektromagnetickým zářením dochází k destrukci nádorové tkáně. V terapii nádorů se nanočástice nejčastěji využívají u nádorů prostaty. V buňkách nádoru se shromáždí dostatečné množství magnetických nanočástic oxidu železa, které se rozkmitají vnějším vysokofrekvenčním magnetickým polem a zahřejí k teplotě kolem 50 °C, čímž dojde ke zničení nádorových buněk. Ve stadiu klinických testů je i léčba nádorů mozku.

- Nanočástice oxidů jsou využívány jako kontrastní látka pro nukleární magnetickou rezonanci (NMR). Nanočástice na bázi oxidů železa se využívají při vyšetřování jater magnetickou rezonancí. Pokusy se ale uskutečňují v řadě aplikací, především u diagnostiky nádorů.
- Lab-on-chip (diagnostická laboratoř na čipu) představuje intenzivně se rozvíjející odvětví elektronické diagnostiky. Analyzátor skládající se z milionů nanočidel bude schopen zobrazit okamžitě chemické složení tělních tekutin.
- Další využití představuje cílená doprava léčiv na určené místo. Nanočástice jsou schopny nést lék a stát se jeho dopravci do těla, při tom však chrání medikament před zničením v různých prostředích organismu a dopraví jej přesně tam, kde je ho zapotřebí. Nástup jejich účinnosti je také daleko časnější.
- Poznatků z nanotechnologie je využíváno i v implantátech (umělé klouby, chlopně, náhrady tkání) a při transplantacích.
- Dezinfekční roztoky nové generace, antibakteriální hygienické kapesníky či speciální gel na rány, který ničí bakterie, plísně, kvasinky i spóry a pomáhá tak likvidovat bakterie v poraněných a popálených místech. Obsahuje více než 90 % vody, takže zvlhčuje ránu a zabraňuje obnažení nervových vláken, a dále i napomáhá čištění rány (gel zatím čekají testy a schvalovací proces).
- V opalovacích °Chranných krémech mohou být využívány nanočástice oxidu zinečnatého (odrážejí UV záření).
- Významnou oblastí využití představuje i nanorobotika. Nanoroboti mohou být využiti například pro chirurgické zákroky uvnitř těla na úrovni buněk, jako pomoc imunitnímu systému podílet se na procesech látkové výměny, provádět vybrané opravné úkony, případně se shlukovat do větších celků a vytvářet složitější a výkonnější systémy.

<u>Potravinářství</u>

- Využití při výrobě inteligentních a multifunkčních obalů pro zvýšení trvanlivosti a kvality potravin.
- Výroba účinnějších potravinových doplňků, například koenzymu Q10. Tradiční forma koenzymu Q10 se vyznačuje extrémně nízkou rozpustností ve vodě a následně velmi omezeným vstřebáváním v tenkém střevě. Nanokoenzym Q10 je však tvořen přesnými částicemi s micelární strukturou o velikosti od 30 nm do 150 nm a obsahuje několik stovek molekul koenzymu Q10. Takto upravený nanokoenzym Q10 ve formě nanosuspense nebo roztoku vykazuje v porovnání s běžným koenzymem Q10 několikanásobně vyšší vstřebatelnost, podstatně rychlejší nástup účinku a je bezezbytku využit.
- Využití v oblasti zjišťování a neutralizace mikroorganismů nebo pesticidů.
- Možnost sledování původu potravin pomocí miniaturizovaného "značkování".

<u>Elektronika</u>

V rámci elektroniky je nanotechnologie využívána pro:

- vysokokapacitní záznamová média (nosiče dat s velmi vysokou hustotou záznamu, Obr. 1-121),
- logické obvody na molekulární úrovni,
- zobrazovací zařízení s vysokým rozlišením,
- fotomateriály, fotočlánky s dlouhou životností,
- palivové články (například nové palivové články, které budou vhodné i pro efektivní skladování vodíku), vysokokapacitní baterie,
- čidla a detektory.



model vysokokapacitniho systemu wouchování informací s noužitím atomů fluoru a vodíku.

Obr. 1-121 Model vysokokapacitního systému pro uchování informací, použity jsou atomy fluoru a vodíku na povrchu diamantu takovým způsobem, který je 10 milionkrát hustší než současná paměť DVD disku [3].

<u>Strojírenství</u>

Poznatků nanotechnologie je ve strojírenství využíváno například při výrobě:

- nových, superpevných materiálů,
- supertvrdých povrchů s nízkým třením odolnějších proti poškrábání a vodě,
- samočisticích a oděruvzdorných laků,
- kompozitních materiálů,
- obráběcích nástrojů,
- nových nanostrojů a zařízení sestavovaných na bázi atomů.



Obr. 1-122 Jednoduchá pumpa sestrojená z 6 135 atomů neonu od návrháře doktora Drexlera složená [3].



Obr. 1-123 Molekulární diferenciální převodovka vytvořená doktorem Drexlerem může vykonávat tytéž důležité funkce jako skutečný diferenciál v automobilu, ale v řádu několika desítek nanometrů [3].

Stavebnictví

Ve stavebnictví je nanotechnologie uplatňována například pro izolační materiály nové generace, samočisticí fasádní nátěry či antiadhezní obklady.

Kosmický průmysl

Poznatků nanotechnologie je v kosmickém průmyslu využíváno při výrobě katalyzátorů a nových, vysoce účinných paliv či odolných povrchů satelitů.

Vojenský průmysl

Je přísně utajován, ale ve světě už jsou ve výzkumu například lehké neprůstřelné vesty, které mají i izolační schopnost při teplotách pod nulou a které naopak při vysokých teplotách

organismus °Chlazují. Dále se jedná o různé skelety těžké techniky, létající nanovážky a nanomouchy (Obr. 33 a 34) apod.



>> Konstruktéři létajícího nanorobota Libellule se inspirovali vážkami

Obr. 1-124 Umělá vážka Libellule je zhotovena výhradně z křemíkových prvků vytvořených podobnými postupy jako počítačové mikročipy. Jedná se o kompozity různých křemíkových struktur silných od 0,5 do 3 mikronů. Díky tomu váží letounek dlouhý 6 cm pouhých 20 mikrogramů, což je 5000krát méně než váha včely. Dva páry křídel pohánějí umělé svaly, jejichž vlákna dlouhá 150 mikronů se smršťují vlivem změn elektrického napětí.



Obr. 1-125 Po důkladném prostudování letu a anatomie much přistoupili vědci ke konstrukci prvního prototypu létajícího minirobota (parametry stejné jako *u mouchy rodu Calliphora*). *Jeho svaly* pracují na piezoelekrickém principu, tedy stahují se a natahují působením elektrického napětí. Dvojici tuhých křídel v komplikovaných závěsech dodává energii miniaturní lithiová baterie dobíjená solárními články pod krátkým trupem. V místech, kde má živá moucha hlavu, jsou optické senzory kontrolující polohu. Na "zádech" má kovový hmyz čip s kontrolním a komunikačním systémem.

1.9 ZDRAVOTNÍ RIZIKA NANOTECHNOLOGICKÝCH PROCESŮ

Zda jsou produkty nanotechnologických procesů bezpečné je otázka, kterou si kladou v současnosti nejen vědci, inženýři či lékaři, ale ve zvýšené míře všichni ti, kterým se do povědomí nanotechnologie dostaly a kteří výrobky obsahující nanomateriály používají. Vlastnosti nanomateriálů jsou dány jejich chemickou povahou, ale rovněž budou záviset i na jejich velikosti, tvaru, na uspořádání jejich povrchu, případně na modifikaci jejich povrchu. Již dnes se ví, že v porovnání s částicemi, které mají obvyklou velikost (větší než 100 nm), jsou určité nanočástice snadněji inhalovány a způsobují poškození plic (některé studie uvádějí, že nanotrubice vykazují obdobné toxikologické vlastnosti jako azbest a mohou způsobovat rakovinu plic). V současné době je zřejmé, že některé částice mohou být schopny pronikat z plic do krevního oběhu a následně do jednotlivých orgánů. Ačkoliv není zcela jisté, co se stane, jestliže se nanočástice do těla dostanou, s určitostí víme, že částice "normální" velikosti se v krevním oběhu nenacházejí. V této souvislosti je nutné odmítnout argumenty, že expozice nanočásticemi například přes kůži nebo inhalací je nevýznamná, a nelze vyloučit, že z dlouhodobého hlediska jejich vliv bude významný. Možnost, že se nanočástice mohou relativně lehce dostat do organismu, přestavuje jistě riziko, které si zaslouží podrobnější studii. Rovněž je také známo, že některé nanočástice jsou dostatečně malé na to, aby mohly pronikat do buněk a poškodit je.

Kromě možného dopadu na lidské zdraví představují nanomateriály i potenciální ohrožení životního prostředí. Mnohé z nanomateriálů zůstanou v životním prostředí dlouho po tom, co produkt ztratí své užitné vlastnosti, a hromadí se v něm, přičemž toto hromadění může poškodit jednotlivé složky životního prostředí. Nanomateriály, které jsou sice pro člověka neškodné, však mohou mít negativní dopad na některé složky citlivé ekologické rovnováhy. Například použití nanočástic stříbra jako antimikrobiologického prostředku může poškodit užitečné mikroby v biosféře a ovlivnit tak organismy na vyšší úrovni. V současnosti ie zřeimé. že existuje velmi omezené množství informací o nanomateriálech a nanoproduktech, které mohou působit přímé i nepřímé ohrožení života nebo životního prostředí. Při vývoji, výrobě, prodeji a spotřebě nanoproduktů se musí postupovat opatrně a s ohledem na nutnost vyvinout strategii a systém kontroly nanosystémů, nanomateriálů, případně produktů obsahujících nanočástice, za účelem identifikovat a adresně popsat jejich potenciální nebezpečí ohrožující lidskou populaci a škodlivost životnímu prostředí, případně průmyslu. Dalším nebezpečným aspektem je panika z přemnožení strojů a zničení lidstva, tedy že stroje se stanou neovladatelnými. Nebo méně extrémní obavy, že lidé přijdou o svou práci, protože ji převezmou stroje.

Literatura

- Tasilo Prnka, Karel Šperlink: BIONANOTECHNOLOGIE, NANOBIOTECHNO-LOGIE, NANOMEDICINA, 180 strán, červenec 2006, nakladatelství: Repronis, ISBN 80-7329-134-7
- [2] Frank Abdi, Mohit Garg: Characterization of Nanocomposites, Technology and Industrial Applications, Printed in Great Britain by Ashford Colour Press Ltd. 2017, 486 stran, ISBN 978-981-4669-02-3
- [3] František Holešovský, Jan Mádl, Štefan Michna: Progresivní technologie, rok 2012, 600 ks, tisk: OPTYS spol. s.r.o., studijní opora
- [4] Jan Novotný, Štefan Michna, J. Janovec, Vybrané kapitoly z fyziky kovů a fraktografie. Monografie, monografie, UJEP, Ústí nad Labem, 234 str., 2019, ISBN 978-80-7561-8
- [5] https://www.products.pcc.eu/cs/blog/grafen-co-to-je-a-k-cemu-se-pouziva/
- [6] https://technika.magazinplus.cz/pc-a-mobil/2089-revoluce-v-ukladani-dat-vedcipredstavili-zbrusu-novou-technologii-v-podobe-grafenoveho-disku.htm
- [7] https://plus.rozhlas.cz/novy-nejlehci-material-na-svete-6629039
- [8] https://automatizace.hw.cz/gmr-senzory-mag-pole-1-dil-princip-a-struktura
- [9] https://www.matfyz.cz/clanky/aktualita-z-fyziky-uhlikove-nanotrubice-vyrabejielektrinu
- [10] https://tech.wikireading.ru/h2kVfQmLbv
- [11] https://cze.legatechnics.com/nanocellulose-enables-manufacturing-newenvironmentally-friendly-materials-308458
- [12] https://wikijii.com/wiki/Nanocellulose
- [13] http://www.vtm.e15.cz
- [14] http://www.cs.wikipedia.org
- [15] https://cs.wikibooks.org/wiki/Fullereny
- [16] https://cs.wikibooks.org/wiki/Fullereny_a_nanotrubicky
- [17] https://kdf.mff.cuni.cz/vyuka/kondenzovany_stav/materialy_2016/pro_zajimavost/1 2-1_28-38_Novoselov_Grafen-materialy_v_plochem_svete.pdf
- [18] https://www.sci-line.cz/extra/images/nanosvet/unikatni vlastnosti/Fullereny.pdf

- [19] Vynález č. 305 721 "Způsob povlakování kovových forem ze slitin typu Al Mg a Al-Si, zejména pro výrobu pneumatik motorových vozidel v automobilovém průmyslu", původcem patentu jsou výzkumní pracovníci fakulty pod vedením prof. Ing. Štefana Michny, PhD, Stát vydání CZ - Česká republika (rok 2016)
- [20] Vynález No.26338482, patent udělen v Ruské fedaraci (EP), povlakování kovových forem ze slitin typu Al – Mg a Al-Si, zejména pro výrobu pneumatik motorových vozidel v automobilovém průmyslu, uděleno: 13.12 2017, stát vydání : Ruská federace
- [21] Stefan Michna, Iryna Hren, Jan Novotny, Lenka Michnova, Vaclav Svorcik: Comprehensive research and analysis of a coated machining tool with a new TiAlN composite microlayer using magnetron sputtering, Materials 2021, 14, 3633, IF 3.623 (Q1), (ISSN 1996-1944), Published: 29 June 2021
- [22] Jan Novotny, Stefan Michna, Iryna Hren, Jaromir Cais, Irena Lysonkova, Vaclav Svorcik: PTFE Based Multilayer Micro-Coatings for Aluminum AlMg3 Forms Used in Tire Production, Coatings, Volume 11, Issue 2 (February 2021), IF 2,436, (Q2), EISSN 2079-6412, ISSN 2079-6412, JE V OPEN ACCESS DOI: 10.3390/coatings11020119
- [23] Jan Novotný, Štefan Michna, Mikro a nanokoompozitní povlakování na kovových materiálech, UJEP 2022, 210 stran. ISBN 978-80-7561-368-4
- [24] Jan Novotny, Irena Hren, Stefan Michna, S. Legutko. Analysis of Composite Coating of Deep Drawing Tool. Coatings 2022, 12, 863. https://doi.org/10.3390/coa-tings12060863
- [25] K. Stramhauser; Natasa Naprstkova; J. Sviantek; D. Stancekova; N. Van Tuong, Jan Novotny. Analyses of Tool Wear and Chip Type for Different Coated Carbide Inserts in Turning Hardened 1.6582 Steel. Coatings 2022, 12, 974. https://doi.org/10.3390/ coatings12070974
- [26] Stefan Michna; A. Knaislova; Irena Hren; Jan Novotny; Lenka Michnova; Jaroslava Svobodova. Chemical and Structural Analysis of Newly Prepared Co-W-Al Alloy by Aluminothermic Reaction. Materials 2022, 15, 658. https://doi.org/10.3390-/ma15020658

2 ANALÝZA IMPLANTACE DRUHÉHO MATERIÁLU DO POVRCHOVÉ VRSTVY KOVOVÉ MATRICE

Š. MICHNA¹, J. NOVOTNÝ¹, I. HREN¹, L. MICHNOVÁ¹, V. ŠVORČÍK^{1,2}

¹ Fakulta strojního inženýrství Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, Pasteurova 3334/7, 400 01 Ústí nad Labem, Česká republika

² Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha, Česká republika

ÚVOD

V posledních letech se iontová implantace objevila jako nová technika ke zlepšení vlastností povrchu. Iontová implantace je proces urychlování iontů a jejich nasměrování do oblasti povrchu. Tím lze pozitivně modifikovat vlastnosti materiálů. Mezi výhody iontové implantace patří například nízká teplota při procesu oproti stávajícím povrchovým úpravám, jako je například tepelná nitridace. Přijímání iontové implantace jako průmyslového nástroje je však stále omezené. To je z velké části způsobeno tím, že o iontové implantaci a jejím vlivu na mikrostrukturu implantovaného povrchu zatím nemáme až takový přehled, tím pádem nemáme dostatek kontroly nad vlastnostmi modifikované vrstvy. Mezi parametry ovlivňující mikrostrukturu implantovaného povrchu patří typ iontů a implantovaného materiálu a jeho teplota, energie a množství implantovaných iontů.

Cílem výzkumné aktivity je pomocí dostupných analýz prokázat dosažení modifikace vlastností povrchů a případných chemických změn základních kovových materiálů.

Iontovou implantace do povrchové vrstvy kovové matrice. Vede k vytvoření integrované podpovrchové vrstvy, která je analyzována dostupnými metodami, pomocí kterých hodnotíme vzniklé integrované podpovrchové uhlíkové vrstvy a změny v materiálu způsobených touto implantací.

K urychlení iontů byl využit přístroj 6 MV Tandetron, který byl dodaný z Drážďan v roce 2014. Jednotlivé analýzy byly vyhodnoceny na FSI ÚTM a VŠCHT (TEM analýza). Materiál vzorků je nerezová °Cel (DIN 1.4301, AISI 304, ČSN 17240), austenitická chromniklová X5CrNi.

2.1 LITERÁRNÍ REŠERŠE

Cai [19] ve své práci zkoumal sodíkem implantované titanové filmy. Původní titanové filmy a iontově implantované filmy byly charakterizovány kombinovanámi technikami

rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS), mikroskopie atomárních sil (AFM) a světelné mikroskopie (LM). Povrch vykazoval zvýšenou koncentraci sodíku na ošetřených titanových filmech se zvyšující se dávkou iontů, s výjimkou skupiny s nejvyšší dávkou iontů 4x10¹⁷ iontů/cm². Hloubkové profilování XPS ukázalo, že sodík vstoupil do titanového filmu do hloubky kolem 25-50 nm v závislosti na implantační dávce. Výsledky AFM analýzy ukázaly, že ošetření implantací sodíkových iontů změnilo povrchovou morfologii z relativně hladkého titanového filmu na drsné povrchy odpovídající různým implantačním dávkám.

Popok a kol. [20] se zaměřil na vzorky polymethylmetakrylátu (PMMA) a polyimidu (PI) implantovaných 40 keV ionty Cu⁺. Ionty byly implantovány s vysokou fluktuací, aby se syntetizovaly nanočástice mědi v mělkých polymerních vrsvách. Vyrobené nanokompozity kov/polymer studoval pomocí analytických metod AFM, SEM a TEM. Výzkum ukázal, že nukleace a růst nanočástic mědi jsou ovlivněny vlastnostmi polymeru, zejména radiační stabilitou poskytující různé nanostruktury pro implantovaný PI a PMMA. Bylo pozorováno, že mělké syntetizované nanočástice se částečně tyčí nad povrchem vzorku v důsledku vedlejšího účinku vysokofrekvenčního ozařování vedoucího ke značnému rozprašování polymerů. Implantace a tvorba částic významně mění optické vlastnosti obou polymerů, což snižuje propustnost v UV viditelném rozsahu v důsledku strukturální a kompoziční změny a také způsobuje absorpční pás související s lokalizovanou povrchovou plasmonovou rezonancí (LSPR) nanočástic. Byl studován typ polymeru a jeho degradace při implantaci na LSPR za účelem optimalizace podmínek pro tvorbu nanoplasmonových materiálů.

Hartley [21] studoval iontově indukované změny povrchových vlastností v řadě různých oblastí včetně tribologie. Byly zaznamenány velké změny koeficientu tření na °Celových površích implantovanými ionty Pb⁺ a Sn⁺. Implantace boru, dusíku a molybdenu snižuje opotřebení o více než faktor 10, což dokázaly výsledky z pin-and-disc měření. V jeho práci jsou rovněž uvedeny příklady některých současných a budoucích aplikací iontové implantace v tribologii.

Pierret [22] ve své práci studoval iontovou implantaci uhlíku a kyslíku do titanu, aby dosáhl zlepšení jeho povrchových vlastností (opotřebení, tvrdost, koeficient tření). Cílem studie bylo nejprve vytvořit vícenabitý svazek uhlíkových iontů pomocí mikrohmotnostního spektrometru, který bylo nutné v průběhu práce nyvrhnout a vyvinout. Byly zkoumány mikrostrukturální modifikace implantací iontů uhlíku a kyslíku do slitin Ti₆Al₄V. Z tribologických měření bylo zjištěno, že se tribologické vlastnosti stále zlepšují. Toto zlepšení je způsobeno především přítomností grafitických klastrů a amorfního uhlíku.

2.2 IONTOVÁ IMPLANTACE

Iontová implantace je technologie povrchové modifikace, při které urychlené ionty dopadají s na povrch materiálu s určitou kinetickou energií. Tento proces může ovlivnit výsledné vlastnosti povrchu. [4] Mezi tyto vlastnosti patří například odolnost proti opotřebení a únavě.

Iontová implantace je proces urychlování iontů a jejich nasměrování do oblasti povrchu např. slitin. Iontová implantace může produkovat odstupňovanou slitinu od povrchu k nezměněným základním objemovým slitinám, takže jak povrch, tak objemové slitiny mohou být nezávisle optimalizovány. [5]

Iontová implantace je proces, kdy je substrát ozařován urychlenými ionty prvků určitou energií od několika keV do několika MeV. Při iontové implantaci lze pomocí energie volit hloubku, kam budou ionty implantovány a také lze zvolit množství implantovaných atomů. Chování implantátu v implantované matrici závisí na vlastnostech implantovaných atomů, na použitém substrátu a jeho vlastnostech a na jejich vzájemné interakci.



Obr. 2-1 Schéma procesu iontové implantace [10].

Typický iontový urychlovač sestává ze zdroje iontů, kde jsou ionty produkované, viz Obr. 1. Extraktor odebere ionty ze zdroje. Tyto ionty, s energií danou extrakčním napětím, prochází separačním magnetickým polem do urychlovací trubice, kde dosáhnou požadované energie. Po urychlení většinou následuje další magnetická nebo elektrostatická separace, optika iontového paprsku a vychylování paprsku. Nakonec míří iontový paprsek do substrátu. [19]

2.2.1 Vliv iontové implantace na tření a opotřebení

Opotřebení je komplexní souhra mezi mechanickými a chemickými procesy na rozhraní pevných látek, zahrnujících adhezi, deformaci a tření mezi povrchy. Dva z nich, adheze a tření, jsou citlivé na složení povrchu, a proto na ně může mít vliv iontová implantace. Ta může významně změnit složení povrchové vrstvy a tím snížit chemickou afinitu povrchů, které přichází do kontaktu, posílit rozhraní oxid-kov. Kromě toho může iontová implantace také přímo ovlivnit způsob deformace opotřebení úpravou složení a mikrostruktury povrchu. [6]

2.2.2 Urychlovač 6 MV Tandetron

V této výzkumné aktivity byly svazky iontů produkovány urychlovačem 6 MV Tandetron situovaným na Ústavu výzkumu progresivních technologií STU MTF Trnava. Tandemový urychlovací systém byl dodaný z Drážďan v roce 2014. Pracovní rozsah přístroje je od 300 kV do 6 MV a s jeho pomocí lze urychlovat téměř všechny prvky kromě inertních plynů. Celkový dosažený rozsah energií urychlených iontů pokrytý těmito dvěma zařízeními představuje interval od 10 keV do 50 MeV. Maximální dosažitelná energie je selektivní – např. pro vodík je to 12 MeV, pro těžké prvky jako je zlato až 50 MeV.



Obr. 2-2 Urychlovač částic Tandetron 6 MV [18].

Modifikace materiálů tzv. IBMM (Ion Beam Modification of Materials) využívá dvě pracovní stanice:

- analytickou experimentální komoru
- vysoko-energetickou implantační komoru

Aby nedocházelo k přeskokům vysokonapěťových výbojů a tím ke snížení výkonu, tak je urychlovač plně elektricky izolovaný od okolního prostředí včetně vnější nádoby, která je vyplněna plynem SF_6 .

Dále se může přístroj využívat k analýze materiálů pomocí interakce iontových svazků s látkou tzv. IBA (*Ion Beam Analysis*). Při IBA analýze se využívá iontový svazek s vysokou energií, jako velmi efektivní nástroj na analýzu prvkového složení, do určité míry i struktury povrchových vrstev materiálů. Vhodnou kombinací dopadajících iontů, jejich energie, úhlu dopadu a materiálu vzorku si můžeme vybrat optimální podmínky ke zjištění požadovaných informací o vzorku. Následně podle toho, jakou složku výstupu této interakce, která je emitovaná ze vzorku, detekujeme, mluvíme o následujích analytických metodách:

- RBS *Rutherford Backscattering Spectometry* (Rutherfordův zpětný rozptyl)
- RBS kanálování/blokování
- ERDA Elastic Recoll Detection Analysis (Analýza pružně vyrazených iontů)
- PIXE Proton Induced X-ray Emission (Protony vybuzené rtg. záření)
- NRA Nuclear Reaction Analysis (Analýza pomocí jaderních reakcí)

Při iontové implantaci lze pomocí energie volit hloubka, kam budou ionty implantovány. V ústavu ATRI například implantovali Au do TiN. Změna optických vlastností materiálu pak umožnila využítí v optice. Dalším příkladem je implantace atomů Au, Ag do PE. [18]

2.2.3 Základní materiál

Jako základní materiál vzorku je nejběžněji používaná nerezová °Cel (DIN 1.4301, AISI 304, ČSN 17240), austenitická chrom-niklová X5CrNi. °Cel je nemagnetická, má vysokou odolnost proti korozi v prostředích jako jsou voda a ovzduší bez koncentrace chloridů nebo anorganických kyselin a solí, odolnost lze zvýšit povrchovým leštěním. Má velmi dobré mechanické vlastnosti i při nízkých teplotách.

Použití do provozní teploty je 350 °C. Svařitelnost zaručená, obrobitelnost ztížená. Je vhodná k tváření za studena (ohýbání, protláčení apod.).

Využití má v průmyslu potravinářském, farmaceutickém, kosmetickém a stavebním. Pro použití v chemickém průmyslu není vhodná, odolává jen některým málo koncentrovaným kyselinám. [23]

2.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Implantované vzorky jsou vyrobeny nařezáním základního polotovaru na rozměr 10 x 10 mm, tloušťky 4 mm. Vzorky byly následně leštěny. Po implantaci byly vzorky analyzovány prostřednictvím níže popsaných metod.

2.3.1 Chemické složení základního materiálu

Na jiskrovém spektrometru TASMAN Q1 byl zjištěn obsah jednotlivých prvků, které jsou uvedeny v Tab. 2-1.

2.3.2 Mikroskopické hodnocení

Z dodané tyče (viz Obr. 3) byl odebrány 2 vzorky pilou Micron 110, které byly označeny: A pro zkoumání struktury ve směru tváření, B pro zkoumání struktury v příčném směru. Oba vzorky byly zality do Dentacrylu, broušeny brousícími papíry (FEPA 120, 180, 320, 600, 800, 1200, 2000, 2400), leštěny emulzí SiO₂ 0,06 μm. Vzorky byly následně leptány roztokem o složení 10 g FeCl₃, 90 ml H₂O, 25 ml HCl o teplotě 6 °Cpo dobu 45 sekund.



Obr. 2-3 Schéma dělení polotovaru.

Struktura byla predikována na základě chemického složení materiálu, které bylo zjištěno měřením na jiskrovém spektrometru TASMAN. Výsledky chemického složení materiálu (viz Tab. 2-1) potvrdily, že se jedná o materiál 17 240 (1.4301, X5CrNi18-10), tj. vysokolegovanou °Cel. Na základě Schaeffer diagramu a výpočtů Cre (19,38 %), Nie (9,67 %) bylo určeno, že struktura je tvořena austenitem, martenzitem a feritem (cca 10 %).

Prvek [%]										
С	Cr	Ni	Mn	Мо	Si	Cu	Bi	Ce	Со	Mg
0,025	18,51	8,014	1,271	0,273	0,388	0,541	0,070	0,021	0,158	0,029
Ν	Nb	Pb	Sn	Та	V	W	Zn	Se	Ti	-
0,116	0,015	0,032	0,015	0,173	0,075	0,029	0,020	0,023	0,0025	-

Tab. 2-1 Chemické složení materiálu.

Struktura daného vzorku byla zkoumána pomocí konfokálního laserového mikroskopu (OLS3100, Olympus) světelnou a konfokální mikroskopií. Tato pozorování jsou dokumentována na Obr. 2-4 až Obr. 2-5.



Obr. 2-4 Mikrostruktura vzorku No_2_A pozice: 1 - ferit, 2 - austenit, 3 - martenzit.

Na základě vzhledu struktury došlo k částečné přeměně austenitu na martenzit vlivem tepelného zpracování a deformace následného tváření za studena.



Obr. 2-5 Mikrostruktura vzorku No_2_A (konfokální režim laserového mikroskopu) pozice: 1 - ferit, 2 - austenit, 3 - martenzit, 4 - karbidy, oxidy a sulfidické částice.



Obr. 2-6 Mikrostruktura vzorku No_2_B (konfokální režim laserového mikroskopu) pozice: 1 - ferit, 2 - austenit, 3 - martenzit.

Materiál tyče byl pravděpodobně válcován za tepla nebo tepelně zpracován a následně tvářená za studena.

2.4 IMPLANTACE VZORKŮ A JEJÍ PRŮBĚH

Byla zrealizována ionová implantace ionů C⁺ 200 keV s dávkami podle Tab. 2-2, které byli ověřené pomocí *Elastic Backscattering Spectrometry* (EBS) (resp. *non-Rutherford Backscattering Spectrometry*) kalibrované 60 nm vrstvou C na yttriovom substrátu.

Vzorek	Označení vzorku	Plánovaná dávka (at/cm ²)	Koncentrace C v implantované vrstvě (wt%)
17240	19	3,68E+17	2,5
17240	23	6,65E+17	5,0
17240	24	9,08E+17	7,5

Tab. 2-2 Hodnoty dávek implantovaných vzorků.

Ovlivněná hloubka povrchové vrstvy je cca 500 nm (detaily viz. hloubkové profily níže).

Následně byla z každé série vzorků po jednom žíhána v Ar atmosféře, přičemž náběhová rampa byla 16,6 °C/min, výdrž 120 min při 500 °C, po ukončení žíhání byli vzorky vybrány z pece a v ampulce chlazené na vzduchu přirozenou konvekcí při teplotě okolí 22 °C.

Analýza: EBS byla realizována v IBM geometrii s 170° úhlem rozptylu, primárním svazkem 4,47 MeV (v případě AlSi) a 4,60 MeV (v přpadě 17240) He⁺ s využitím rezonance jádrové reakce ¹²C(⁴He,⁴He)¹²C při 4,28 MeV.

Ve všech vzorcích byla potvrzena implantovaná dávka v rámci standardní tolerance procesu. Po implantaci vzorků došlo ještě k vyžíhání vzorku v rámci jeho uchycení na základní destku přístroje tandetron. Hloubkové profily se při implantování °Celi 17240 v důsledku žíhání výrazně měnily. Po žíhání byli vrcholy koncentrace uhlíku nižší a posouvali se směrem k povrchu. Podle pozorování uhlík difunduje směrem k povrchu, kde se buď vyplynil, nebo na sebe navázal zbytkový kyslík a unikl ve formě CO₂. Obr. 2-7.

V případě všech vzorků byl pozorován v tenké vrstvě na povrchu zvýšený obsah uhlíku, který však můžeme považovat za povrchovou kontaminaci vnesenou během broušení a leštění vzorků, nebo jiným zatím neznámým způsobem. Tato vrstva je však velmi tenká. Tak tenká, že je prakticky až pod rozlišovací schopností metody.



Obr. 2-7 RBS/EBS spektrum vzorku (17240 implantován 3,68E+17 C^+/cm^2), zřetelné jsou dva vrcholy uhlíku – implantovaný a povrchová kontaminace. Vlevo přímo po implantaci, vpravo po žíhání. Po žíhání se významně snížil vrchol odpovídající implantovanému uhlíku.



Obr. 2-8 Hloubkový profil koncentrace C (at%) v 17240 při dávkách implantace (a) 3,68E17, (b) 9,08E17.

2.5 POUŽÍTÉ ANALYTICKÉ METODY

Implantované vzorky jsou vyrobeny nařezáním základního polotovaru na rozměr 10 x 10 mm, tloušťky 4 mm. Vzorky byly následně leštěny. Po implantaci byly vzorky analyzovány prostřednictvím níže popsaných metod.

Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil (AFM = *Atomic Force Microscopy*) je technika, která umožňuje zobrazení téměř jakéhokoli typu povrchu, včetně polymerů, keramiky, kompozitů, skla a biologických vzorků. AFM se používá k měření a lokalizaci mnoha různých sil, včetně adhezní síly, magnetických sil a mechanických vlastností. [11]

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronový mikroskop (SEM = *Scanning Electron Microscope*) promítá a snímá soustředěný proud elektronů přes povrch, aby tak vytvořil obraz. Elektrony v paprsku interagují se vzorkem, čímž vytváří různé signály, které lze použít k získání informací o topografii a složení povrchu. [14]
Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Transmisní elektronové mikroskopy (TEM = *Transmission Electron Microscope*) jsou mikroskopy, které využívají svazek částic elektronů k vizualizaci vzorků a generování vysoce zvětšeného obrazu. TEM mohou obrazy zvětšit až 2 milionkrát. [15]

GDS analýza

Jedná se o analytickou techniku, která kombinuje doutnavý výboj s optickým emisním spektrometrem. Poskytuje jak povrchový či hloubkový profil, tak objemové elementární složení pevných materiálů a vrstev rychle a s vysokou citlivostí na všechny prvky. [16]



Obr. 2-9 Vytvořený kráter ve vzorku po GD analýze.

Rentgenová difrakce (XRD)

Technika rentgenové mikroskopie vytváří obraz vnitřních znaků zkoumaných materiálů, přičemž kontrast obrazu je určen rozdílem v absorpci rentgenového záření různými složkami materiálů. Podobně jako viditelné světlo je rentgenové záření formou elektromagnetické energie, ale s mnohem kratší vlnovou délkou a mnohem vyšší energií. Rozlišení rentgenové mikroskopie leží mezi rozlišením světelné mikroskopie a elektronové mikroskopie, protože rentgen využívá měkké rentgenové záření s vlnovou délkou v rozsahu 10 – 0,01 nm. Kromě toho mají rentgenové mikroskopy díky své vysoké energii schopnost pronikat relativně hluboko do materiálů. Oxidační stavy uhlíku jsou +IV, –IV a –II.

Tribologický test

Tribologie nám může přiněst spoustu užitečných informací o mechanických vlastnostech materiálu, jako je například koeficient tření nebo odolnost proti opotřebení. Měření bylo provedeno na přístroji Tribolab UMT.

Mikrotvrdost

Měření tvrdosti bylo provedeno na mikrotvrdoměru Mitutoyo HM-200. Provedena byla zkouška tvrdosti podle Vickerse, kdy je do zkoušeného materiálu tlačen určitou silou F, po dobu t čtyřboký jehlan s vrcholovým úhlem 136°.

2.6 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ

Vzorek, jehož výsledky jsou použity v této práci, byl implantován střední dávkou 6,65E+17 C⁺/cm². Vzorky byly analyzovány metodami jako je TEM, SEM a EDS, GDS, XRD a AFM. Dále byla měřena mikrotvrdost a byly provedeny tribologické zkoušky k zhodnocení mechanických vlastností implantovaného materiálu.



Graf 2-1 Hloubkový profil koncentrace C (at%) v 17240 při dávkách implantace 6,65E17

Ovlivněná hloubka povrchové vrstvy je cca 500 nm, viz hloubkový profil na Graf 2-1. Následně byly vzorky žíhány v Ar atmosféře, přičemž náběhová rampa byla 16,6 °C/min, výdrž 120 min při 500 °C, po ukončení žíhání byly vzorky vybrány z pece a v ampulce chlazené na vzduchu přirozenou konvekcí při teplotě okolí 22 °C. Vzorky byly ověřené pomocí EBS. EBS byla realizována v IBM geometrii s 170° úhlem rozptylu, primárním svazkem 4,60 MeV He+ s využitím rezonance jádrové reakce ¹²C(⁴He,⁴He)¹²C při 4,28 MeV.

2.6.1 TEM analýza

Lamela byla připravena pomocí FIB a pozorována byla pomocí přístroje EFTEM Jeol 2200 FS. Lamela byla tvořena substrátem, vrstvou povlaku a platinovým krycím materiálem. Lamela je velmi tenká, aby následně mohly elektrony projít tkání.

Podle TEM analýzy můžeme integrovanou podpovrchovou vrstvu nalézt zhruba 50 nm pod povrchem. Implantované atomy uhlíku mohou difundovat a shlukovat se do nanočástic různých velikostí. Z výsledků TEM analýzy je znát, že se ve vrstvě začaly tvořit uhlíkové klastry viz žlutá šipka na Obr. 2-11.



Obr. 2-10 Snímek lamely.

2.6.1.1 Výsledky TEM analýzy



Obr. 2-11 Detailní snímek TEM analýzy.

2.6.2 SEM a EDS analýza

SEM a EDS analýza byla zkoumána pomocí elektronového mikroskopu TESCAN VEGA (Obr. 2-12). Povedena byla analýza hloubková i plošná ke zjištění prvkového složení materiálu. Identifikovány byly jak částice na povrchu, tak hlavně částice podpovrchové integrované vrstvy, k čemu posloužila hloubková analýza.



Obr. 2-12 TESCAN VEGA.



Obr. 2-13 EDS analyzátor BRUKER X-FLASH.

2.6.2.1 Výsledky SEM a EDX analýzy



Obr. 2-14 SEM vzorek – zvětšení 2500x.

Z obrázku při zvětšení 2500x je vidět, že atomy C v implantované vrstvě dosahují až do hloubky 8,25 μ m. Jak nám již ukázaly výsledky TEM analýzy, integrovaná vrstva začíná zhruba 50 nm pod povrchem.



Obr. 2-15 Oblast EDS analýzy – hloubka.



Obr. 2-16 Oblast EDS analýzy – plocha.



Obr. 2-17 Záznam EDS prvkového zastoupení.



Obr. 2-18 Záznam EDS hloubkové analýzy.



Obr. 2-19 Záznam plošné EDS analýzy prvkového zastoupení.



Obr. 2-20 EDS analýza rozložení železa.



Obr. 2-21 EDS analýza rozložení chromu.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ



Obr. 2-22 EDS analýza rozložení hliníku.



Obr. 2-24 EDS analýza rozložení niklu.



Obr. 2-23 EDS analýza rozložení kyslíku.



Obr. 2-25 EDS analýza rozložení uhlíku.

Z barevné prvkové mapy zkoumané vrstvy je patrné majoritní zastoupení C a Fe.



Obr. 2-26 Výsledky EDS analýzy chemického zastoupení po implantaci.

Dle výsledků je patrné, že, jak už ukázaly ostatní analýzy chemického složení, je ve struktuře detekován hlavně uhlík a železo.

Element	Series	Unn. C [wt. %]	Norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (3 Sigma) [wt. %]
Carbon	K-series	44,43	48,97	71,72	17,65
Iron	K-series	21,56	23,76	7,48	2,16
Oxygen	K-series	13,10	14,44	15,87	6,32
Chromium	K-series	5,43	5,99	2,03	0,64
Nickel	K-series	2,58	2,84	0,85	0,52
Manganese	K-series	1,47	1,62	0,52	0,30
Silicon	K-series	0,80	0,88	0,55	0,20
Aluminium	K-series	1,36	1,50	0,98	0,30
Total		90,72	100,0	100,0	

Tab. 2-3 Hodnoty dávek implantovaných vzorků.

Z výsledků analýzy chemického složení materiálu je znát, že nejvíce zastoupeným prvkem po implantaci je C – dosahuje 48,97 hmotnostních %. Dále pak vzhledem k materiálu Fe, Cr a Ni.



Obr. 2-27 Graf lineární analýzy prvků.

Průběh obsahu prvku C je znázorněn na grafu na Obr. 2-27. Je patrné, že prvek C (žlutá) své maximální koncentrace dosáhne zhruba 5 μ m od povrchu a má ve vzorku dominantní zastoupení. Je u něj patrné mírné kolísání. Poměrně vysoké zastoupení v hloubce zhruba 4 μ m má i prvek Fe (červená), jak už ukázaly i barevné prvkové mapy.

2.6.3 GDS analýza

GDS analýza byla měřena na optickém emisním spektrometru HORIBA GD-PROFILER 2. Spektometr využívá radiofrekvenčního zdroje doutnavého výboje pro analýzu povrchu, hloubkovou profilovou analýzu a pro objemovou analýzu elektricky vodivých i nevodivých vzorků a vrstev. Typický hloubkový profil zaznamenaný při jednom měření pomocí RF-GDS sahá od několika prvních nm až do tloušťky více než 200 mikrometrů. Všechny prvky se analyzují simultánně.



2.6.3.1 Výsledky GDS analýzy

Graf 2-2 Výsledky GDS analýzy před implantací.



Graf 2-3 Výsledky GDS analýzy implantovaného vzorku.

Po porovnání výsledků GDS analýzy je opravdu zřetelný nárůst koncentrace prvku C po iontové implantaci. GDS analýza tedy potvrdila výsledky TEM analýzy o zvýšeném výskytu atomů C a také nám dala možnost konkretizovat hloubky a prvkové zastoupení v těchto místech.

2.6.4 XRD analýza

XRD analýza byla provedena pomocí přístroje PANanalytical, software model Xpert PRO. Rentgenová difrakce nám umožňuje určit krystalografické a fázové struktury materiálu. XRD píky jsou vytvářeny interferencí monochromatického svazku rentgenových paprsků rozptýlených pod specifickými úhly z každé sady mřížkových rovin ve vzorku. Intenzity píku jsou určeny polohami atomů v rovinách mřížky.



Obr. 2-28 Graf lineární analýzy prvků.



Obr. 2-29 Graf lineární analýzy prvků.

Výsledky měření XRD analýzou přinesly zjištění, že se ve struktuře pravděpodobně začal tvořit diamant – viz žlutým oválem znázorněný pík 3. Tato skutečnost by mohla být velkým přínosem a také předmětem dalšího zkoumání.

2.6.5 Mikrotvrdost

Měření tvrdosti bylo provedeno na mikrotvrdoměru Mitutoyo HM-200. Provedena byla zkouška tvrdosti podle Vickerse, kdy je do zkoušeného materiálu tlačen určitou silou F, po dobu t čtyřboký jehlan s vrcholovým úhlem 136°.Vzorek byl rozdělen úhlopříčkovou kříženou rastrovou sítí, kdy měření mikrotvrdosti bylo prováděno v pravidelných délkových intervalech 2 mm.

Test	Tvrdost	Značka tvrdosti	Zatěžující síla [N]
1	271,9	HV	0,2
2	261,8	HV	0,2
3	289,7	HV	0,2
4	260,9	HV	0,2
5	252,2	HV	0,2
6	270,0	HV	0,2
7	272,8	HV	0,2
8	258,2	HV	0,2
9	291,8	HV	0,2
10	273,8	HV	0,2

Tab. 2-4 Měření mikrotvrdosti podle Vickerse (základní substrát).



Obr. 2-30 Vtisk v místě měření tvrdosti podle Vickerse.

Test	Tvrdost	Značka tvrdosti	Zatěžující síla [N]
1	314,1	HV	0,2
2	312,9	HV	0,2
3	317,6	HV	0,2
4	314,1	HV	0,2
5	318,8	HV	0,2
6	303,7	HV	0,2
7	297,7	HV	0,2
8	324,3	HV	0,2
9	310,6	HV	0,2
10	291,8	HV	0,2

Tab. 2-5 Měření mikrotvrdosti podle Vickerse (implantovaný vzorek).

Z výsledků je patrný nárůst tvrdosti po iontové implantaci a tedy zlepšení mechanických vlastností materiálu. Rozdíl průměrných hodnot tvrdostí před a po implantaci je 63,55 HV.

2.6.6 Tribologický test

Tribologie nám může přiněst spoustu užitečných informací o mechanických vlastnostech materiálu, jako je například koeficient tření nebo odolnost proti opotřebení. Měření bylo provedeno na přístroji Tribolab UMT. Vzorky podrobené zkoušce byly očištěny technickým lihem. Jako tělísko byly zvoleny safirové kuličky taktéž očištěny technickým lihem. V Tab. 2-6 níže jsou uvedeny parametry testu, tučně zvýrazněný je implantovaný vzorek.



Obr. 2-31 Tribolab UMT a počítač k vyhodnocení výsledků.



Obr. 2-32 Tribolab UMT.

Vzorek/test	Doba [s]	Zatížení [N]	Dráha [mm]	Rychlost [mm/s]
Vzorek 1_1	60	5	5	5
Vzorek 1_2	180	5	5	5
Vzorek 1_3	240	5	5	5
Vzorek 2_1	60	5	5	5
Vzorek 2_2	180	5	5	5
Vzorek 2_3	240	5	5	5
Vzorek 2_4	360	5	5	5

Tab. 2-6 Měření mikrotvrdosti podle Vickerse (implantovaný vzorek).

2.6.6.1 Výsledky tribologické zkoušky – koeficient tření

1) Neimplantovaný vzorek



Obr. 2-33 Vývoj koeficientu tření – měření 1_1.



Obr. 2-34 Vývoj koeficientu tření – měření 1_2.



Obr. 2-35 Vývoj koeficientu tření – měření 1_3.

2) Implantovaný vzorek



Obr. 2-36 Vývoj koeficientu tření – měření 2_1.



Obr. 2-37 Vývoj koeficientu tření – měření 2_2.



Obr. 2-38 Vývoj koeficientu tření – měření 2_3.



Obr. 2-39 Vývoj koeficientu tření – měření 2_4.

Vzorek/měření	Koeficient tření
Měření 1_1	0,205
Měření 1_2	0,441
Měření 1_3	0,431
Měření 2_1	0,164
Měření 2_2	0,413
Měření 2_3	0,361
Měření 2_4	0,332

Tab. 2-7 Měření mikrotvrdosti podle Vickerse (implantovaný vzorek).

V Tab. 2-7 můžeme porovnat konkrétní hodnoty průměrných koeficientů tření. Z výsledků vyplývá, že se koeficient tření u implantovaného vzorku mírně snížil. Z této skutečnosti je patrné zlepšení mechanických vlastností materiálu.

2.6.7 AFM analýza

Změny morfologie povrchu byly zkoumány pomocí AFM analýzy. Pro měření byl použit mikroskop Dimension ICON (Bruker Corp.), NCM nebo-li nekontaktní režim, s křemíkovým hrotem na nitridovém držáku SCANASYST-AIR.



Obr. 2-40 Mikroskop Dimension ICON.

Výsledky AFM analýzy



Obr. 2-41 Výsledky AFM analýzy.

AFM analýzou můžeme zhodnotit dobré propojení vrstvy se substrátem a rovnoměrné rozložení částic, z obrázků lze klasifikovat vrstvu jako homogenní. Maximální výška objektů na povrchu byla kolem 0,8 μm.

2.6.8

ZÁVĚR

Využití iontové implantace jako účinného prostředku pro zlepšení povrchových vlastností materiálů se v posledních letech těší stále většího a většího zájmu. Ve výzkumné aktivitě byla analyzována implantace iontů uhlíku do nerezové °Celi s cílem zlepšit mechanické vlastnosti materiálu.

Shrnutím naměřených výsledků jednotlivými analytickými metodami lze konstatovat: Z TEM analýzy bylo zjištěno, že se pod povrchem materiálu vytvořily uhlíkové klastry. Tento výsledek byl podpořen GDS analýzou, díky které jsme mohli konkretizovat prvkové zastoupení v určitých hloubkách. SEM a EDS analýza ukázala, do jaké hloubky dosahuje implantovaná vrstva a také chemické složení vzorku. Lineární analýza potvrdila zvýšenou koncentraci uhlíku. Dále byla pozorována zvýšená mikrotvrdost materiálu po implantaci a snížená hodnota koeficientu tření, došlo tedy ke zlepšení mechanických vlastností. Nakonec AFM analýza prokázala rovnoměrné rozložení částic a kvalitní propojení substrátu s vrstvou. Výsledky tedy prokázaly zlepšení vlastností materiálu.

Dalším předmětem zkoumání by mohlo podléhat ideální množství implantovaných iontů a energie, která rozhoduje o hloubce, kam budou ionty implantovány. Velmi zajímavé zjištění přinesla také XRD analýza, kdy by pravděpodobně tvořící se diamant mohl být taktéž předmětem další diskuze a zkoumání.

Literatura

- GREENWOOD, N. N. a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. Přeložil František JURSÍK. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- [2] WELLER, Mark T. *Inorganic chemistry*. 6th ed. Oxford: Oxford University Press, c2014. ISBN 978-0-19-964182-6.
- [3] BOBROWSKA-GRZESIK, *Ewa. Chemical elements: compendium.* Český Těšín: 2 Theta, 2013. ISBN 978-80-86380-66-7.
- [4] M.M. Verdian, 3.13 Finishing and Post-Treatment of Thermal Spray Coatings, Editor(s): MSJ Hashmi, Comprehensive Materials Finishing, Elsevier, 2017, strany 191-206, ISBN 9780128032497
- [5] J. Wood, Gautam Majumdar, Ion Implantation, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2016, ISBN 9780128035818
- [6] Converter, [online], [cit. 2022-04-01]. Dostupné z: http://www.converter.cz/tabulky/hustota-pevne.htm
- [7] Ladan Rashidi, 1 Magnetic nanoparticles: synthesis and characterization, Editor(s): Andrea Ehrmann, Tuan Anh Nguyen, Mazaher Ahmadi, Ali Farmani, Phuong Nguyen-Tri, In Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Magnetic Nanoparticle-Based Hybrid Materials, Woodhead Publishing, 2021, Strany 3-32, ISBN 9780128236888
- [8] Chapter 3 Methods for Assessing Surface Cleanliness, Editor(s): Rajiv Kohli, K.L. Mittal, Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 12,Elsevier, 2019, Pages 23-105, ISBN 9780128160817
- [9] Copyright © 2022 Yale University, [online], [cit. 2022-04-06]. Dostupné z: https://ywcmatsci.yale.edu/xrd
- [10] John X.J. Zhang, Kazunori Hoshino, Chapter 2 Fundamentals of nano/microfabrication and scale effect, Editor(s): John X.J. Zhang, Kazunori Hoshino, In Micro and Nano Technologies, Molecular Sensors and Nanodevices (Second Edition), Academic Press, 2019, Pages 43-111, ISBN 9780128148624,
- [11] Suprakas Sinha Ray, 4 Techniques for characterizing the structure and properties of polymer nanocomposites, Editor(s): Suprakas Sinha Ray, In Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Environmentally Friendly Polymer Nanocomposites, Woodhead Publishing, 2013, strany 74-88, ISBN 9780857097774

- [12] Mikroskopie atomárních sil (AFM), Matematicko-fyzikální fakulta, MFF UK, [online], [cit. 2022-04-06]. Dostupné z: https://www.mff.cuni.cz/cs/kfm/experimentalni-vybaveni/mikroskopie-atomarnich-sil-afm
- [13] KUBÍNEK, Roman, Milan VŮJTEK a Miroslav MAŠLÁŇ. *Mikroskopie skenující sondou*. Olomouc: Univerzita Palackého, 2003. ISBN 80-244-0602-0.
- [14] Scanning Electron Microscopy, [online], Dostupné z: https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/
- [15] The Transmission Electron Microscope CCBER, [online], Dostupné z: https://www.ccber-.ucsb.edu/ucsb-natural-history-collections-botanical-plant-anatomy/transmission-electronmicroscope
- [16] What is Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy GDOES? HORIBA, [online], Dostupné z: https://www.horiba.com/rus/scientific/technologies/glow-discharge-opticalemission-spectroscopy/glow-discharge-optical-emission-spectroscopy/
- [17] https://lnf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Atomic_force_microscopy, https://cds.cern.ch/record/1522462/files/CERN-THESIS-2009-235.pdf
- [18] 6 MV Tandetron Lineárný tandemový urýchľovač iónov, [online], Dostupné z: http://atri.mtf.stuba.sk/index.php?option=com_content&view=article&id= 12&Itemid=143&lang=sk
- [19] Cai, Kaiyong. (2007). Surface modification of titanium films with sodium ion implantation: Surface properties and protein adsorption. Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 20. 148–156. 10.1016/S1006-7191(07)60019-2.
- [20] Popok, Vladimir & Nuzhdin, Vladimir & Valeev, V.F. & Stepanov, Andrey. (2015). Copper nanoparticles synthesized in polymers by ion implantation: Surface morphology and optical properties of the nanocomposites. Journal of Materials Research. 30. 86-92. 10.1557/jmr.2014.324.
- [21] Hartley, N.E.W. (1975). Ion implantation and surface modification in tribology. Wear. 34. 427-438. 10.1016/0043-1648(75)90109-X.
- [22] Pierret, Christophe. (2011). *Mechanical and tribological behaviour of Ti-6Al-4V* alloy after multicharged carbon and oxygen ion implantation. Carbon ion beam development.
- [23] *Charakteristika nerezových ocelí*, [online], Dostupné z: http://www.koenigfrank stahl.cz/?menu=234
- [24] HOANG Ha My. Analýza implantace druhého materiálu do povrchové vrstvy kovové matrice. Ústí nad Labem, 2022. Bakalářská práce. Universita J. E. Purkyně, Fakulta strojního inženýrství.

3 PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI NANOVRSTEV (NANOSTRUKTUR) UŠLECHTILÝCH KOVŮ NA PODLOŽCE

V. ŠVORČÍK^{1,2}, J. SIEGEL¹, P. SLEPIČKA¹, N. SLEPIČKOVÁ KASÁLKOVÁ¹, O. LYUTAKOV¹, Z. KOLSKÁ²

¹Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha

²Fakulta strojního inženýrství, Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, Pasteurova 7, 40096 Ústí nad Labem

Problematika přípravy kovových nanostruktur a nanovrstev, jejich vlastností a následné aplikace v oblasti chemie, fyziky, elektroniky, medicíny či bioinženýrství představuje fundamentální téma posledních tří desetiletí tohoto a minulého tisíciletí. S prohlubujícími se znalostmi o tom, jak se mění vlastnosti materiálů, uvažujeme-li přechod od objemových forem k jejich mikroskopickým protějškům a dále až k nanostrukturám, získávají téměř všechny přírodní obory zcela nové, velmi důležité poznatky o chování látek kolem nás. Další rozvoj přípravy a výroby nanomateriálů pro celou řadu aplikací vyžaduje spolupráci mnoha vědních oborů a disciplín. O některých výsledcích výzkumu v této oblasti, kterými se zabývá i naše skupina, pojednává tato kapitola.

Úvod

Ve druhé polovině 19. století spočíval technologický pokrok lidstva v objevování nových sloučenin doposud známých prvků a následné v přípravě nových materiálů. V současnosti se většina výzkumného potenciálu vyspělých ekonomik zaměřuje na studium nových vlastností již známých materiálů [1,2]. Proměnnou v tomto procesu již není pouhá chemická konfigurace jednotlivých konstituentů, ale stále více sílí význam rozměru a morfologie materiálů. Dnes je nezbytné, aby se materiálový inženýr snažil o poznání, jakým způsobem se mění fyzikálně-chemické vlastnosti materiálů se zmenšujícími se rozměry struktur. Dramatický rozvoj přípravy a výroby nanomateriálů vyžaduje spolupráci mnoha vědních oborů a disciplín. Materiály jsou studovány z hlediska mnoha rozdílných, významných fyzikálních i chemických vlastností, chemického složení, morfologie, vnitřního uspořádání, jejich chování v přítomnosti elektromagnetických polí, atd. Ukazuje se, že k exaktnímu popisu nanomateriálů, jejichž rozměry jsou menší než 3 nm, lze jen obtížně využít rovnovážnou termodynamiku. V těchto limitních případech zastává nezastupitelnou úlohu kvantová teorie, která poskytuje cenná data např. při návrhu a testování elektronických či optoelektronických součástek.

Tato práce shrnuje a prezentuje zejména naše publikované poznatky v oblasti přípravy a studia kovových nanostruktur a nanovrstev. Ty byly připravovány především metodami fyzikální depozice a to na různých substrátech. Studovány jsou ultratenké souvislé kovové vrstvy, izolované kovové klastry na skleněných a polymerních substrátech a kovové nanodráty na polymerních šablonách. Charakterizováno bylo zejména jejich chemické složení, morfologie a další fyzikálně-chemické a povrchové vlastnosti vyplývající z povrchových jevů a kvantového omezení v kovových nanostrukturách. V případě nesouvislých orientovaných struktur byla zkoumána anizotropie studovaných vlastností (zejména anisotropie elektrických vlastností).

Kovové nanostruktury v kontextu historického vývoje.

Problematika přípravy a s ní spojené využití kovových nanostruktur je stará jako lidstvo samo. Ovšem až moderní technologie současnosti umožnily jejich masivní aplikace téměř ve všech oblastech lidské činnosti, v průmyslu, medicíně, elektronice a optice. Asi nejvýznámnější užití kovových nanostruktur v dávné minulosti je tzv. Lykurgův pohár, znázorňující thráckého krále svádějícího boj s Ambrosií, která se díky násilí na ni páchaném

proměnila ve vinnou révu. Díky specifickému obsahu stříbrných, zlatých a měděných nanočástic v přibližném poměru 26:12:1, které jsou rovnoměrně dispergovány ve skleněné matrici, vykazuje tento pohár silný dichroismus [1]. Při nasvícení poháru z vně (tedy při odrazu dopadajícího záření) se jeví jako zelený, naopak při osvícení zevnitř (při transmisi záření) je sytě červený. Navíc, v oblasti trupu krále Lykúrga přechází červená barva ve fialovou. Tyto barevné změny jsou způsobeny přítomností kovových nanočástic. Červené zabarvení je zapříčiněno absorpcí zářením zlatými nanočásticemi o velikosti cca 10 nm o vlnové délce ca 520 nm. Fialovou barvu způsobují větší částice Au (ca 20-30 nm). Zelené zabarvení je způsobeno rozptylem světla na stříbrných částicích o velikosti >40 nm. Podobně jako ve starověku, využívali i řemeslníci ve středověku výjimečné vlastnosti kovových nanostruktur dispergovaných ve skleněné matrici. Intuitivním přimícháváním kovových složek do skel byla barvena vitrážová okna katedrál na celém starém kontinentu. Průkopníkem těchto metod se stal v polovině 16. století německý chemik Johann Künckel, který stál u zrodu tzv. umělého rubínu, což bylo sklo obarvené roztokem vzniklým reakcí mezi zlatou solí a chloridem cínatým [3].

Dalším z příkladů šikovnosti a umu našich předků představuje ovládnutí "technologie tenkých vrstev". Lze tedy s jistou dávkou nadsázky hovořit současně o nejstarším dochovaném umění ale také o nejnovější vědní disciplíně počátku 20. století. Zapojení tenkovrstvých technologií jako součásti dekorativních prvků se datuje již od dávné minulosti. Staří Egypťané byli schopni vytvořit zlaté plátky tenčí než 3 µm a to již před 4000 lety. To vše pouze za použití primitivních, mechanických technik zpracování jako jsou válcování a tepání. Naproti tomu až o 2000 let později (na začátku našeho letopočtu) inčtí zlatníci ovládali techniku tzv. "úbytkového pozlacení" (z angl. depletion gilding), což je proces, který umožňoval lokálně zvýšit obsah Au na povrchu výrobku. Technologie zlatého plátování přetrvala až do současnosti, kdy mechanické tepání kovů umožňuje přípravu fólií o tloušťce pod 50 nm [4]. Kromě dekorativního přínosu byly ve starověku některé kovy, zejména stříbro a jeho sloučeniny, hojně využívány také pro své léčivé (antibakteriální) účinky [5]. Staří Egypťané např. házeli stříbrné předměty (příbory, vázy) do studen s pitnou vodou, aby předcházeli její kontaminaci biologickými polutanty. Až prudký rozvoj nanotechnologií ve 2. polovině 20. století nám dává odpovědi a uspokojivě vysvětluje příčiny a důsledky konání starověkých civilizací z vědeckého hlediska.

3.1 Kovové nanostruktury - vlastnosti, aplikace a principy přípravy

Nanostruktury a nanoobjektů se nejčastěji dělí dle jejich rozměrů na tzv. (i) "bezrozměrné" (0D) nanoobjekty, kam řadíme především izolované sférické nanočástice, případně i nanočástice různých rozmanitých a značně komplikovaných tvarů (disky, dendrity, klece, duté koule) či kvantové tečky; (ii) jednorozměrné (1D) nanoobjekty (nanopilíře, nanotrubky, nanopásky, nanodrátky) a (iii) dvourozměrné (2D) nanostruktury (povlaky a tenké vrstvy). Tato kategorizace vychází z počtu dimenzí objektu, které se vymykají z rozměrového intervalu 1 – 100 nm [6]. Takto definované nanostruktury se mohou dále dělit dle fyzikálních a chemických vlastností (krystalová symetrie [7], morfologie [8], chemická struktura [9]), které přímo ovlivňují jejich chování při interakci s okolím [10].

Nanostruktury ušlechtilých kovů (z angl. noble metal nanostructures - nmNs), vykazující zajímavé elektrické, optické, magnetické a chemické vlastnosti, které jsou silně závislé na velikosti těchto nanomateriálů a jsou v současnosti studovány na mnoha vědeckých pracovištích. Jejich velký význam je především v jejich aplikačním potenciálu prostupujícím téměř všechna technologická odvětví [11, 12]. V současnosti jsou velikost, tvar, architektura, složení a mikrostruktura nmNs klíčovými parametry při vývoji, studiu a zlepšování vlastností struktur v cílových aplikacích [12, 13]. V zásadě je možné přesně ladit fyzikální a chemické vlastnosti nmNs kontrolou některého z výše uvedených parametrů zejména v procesu jejich přípravy. Flexibilita a rozsah těchto změn jsou citlivé vůči některým parametrům více, naopak vůči jiným mohou být naprosto intaktní. Jako příklad lze uvést nanostruktury Au. Sférické zlaté nanočástice vykazují intenzivní pík povrchové plazmonové rezonance (z angl. surface plasmon resonance - SPR), který významně závisí na velikosti částic. Tato absorpce obecně nastává ve viditelné oblasti spektra. Naopak nanoobjekty jiných tvarů, zlaté nanotyče (z angl. gold nanorods), nanoklece (z angl. gold nanocage) a duté nanokoule (z angl. hollow gold nanospheres) vykazují silnou absorpci v blízké infračervené oblasti (NIR) [10,14].

Tyto nově vyvíjené Au nanostruktury s absorpcí v NIR jsou velmi významné pro aplikace v tzv. fototermální terapii a zobrazování biostruktur (z angl. *bioimaging*), krev a měkké tkáně jsou v této spektrální oblasti téměř průhledné a z toho důvodu zůstává při vyšetření pacienta okolní "zdravá" tkáň nepoškozena. Kovové nanostruktury a především nanočástice ušlechtilých kovů vykazují také výjimečnou katalytickou aktivitu. Bylo dokázáno, že v porovnání s komerčními katalyzátory, mají platinové nanomateriály s vysokými indexy krystalografických rovin nebo složitou morfologií (např. dendritickou strukturou) vyšší elektrokatalytickou aktivitu při oxidaci malých molekul či reakcích, při kterých dochází k redukci kyslíku (klíčové reakce na poli vývoje palivových článků) [15]. Stříbrné nanostruktury o vhodné velikosti (řádově jednotky až desítky nm), se složitou strukturou nebo s vysokým podílem ostrých hran a zakončení, vykazují vyšší hodnotu povrchově zesíleného Ramanovského rozptylu (z angl. *surface enhanced Raman scattering* - SERS) v porovnání se svými sférickými protějšky – izolovanými nanočásticemi [16]. Určité typy nanoklastrů ušlechtilých kovů (Au, Ag, částečně i Pt) stávající z několika desítek až stovek atomů o velikosti srovnatelné s Fermiho vlnovou délkou elektronů mohou vykazovat vlastnosti podobné molekulám a silnou fluorescenční emisi [17]. Z výše uvedeného vyplývá, že důsledná kontrola těchto stěžejních parametrů představuje jedinečnou možnost zvýšení aplikačního potenciálu kovových nanostruktur v oblasti katalýzy, elektroniky, fotoniky, senzorové techniky a medicíny (zobrazovací a kontrastní média) [12].

Výzkum interakce živých buněk s nanočásticemi kovů přináší několik velmi zajímavých aplikací v oblasti buněčné terapie a nabízí mnoho možností v oblasti tkáňového inženýrství a při vývoji náhrad orgánů. Tkáňové inženýrství představuje interdisciplinární obor, který studuje aplikace přírodních věd v rámci vývoje nových biologických komponent [18]. Unikátní povrchové parametry nanomateriálů mohou ovlivnit nejen buněčnou adhezi, ale také zlepšovat strukturální stabilitu buněk [19]. Nanostruktury ušlechtilých kovů mají zásadní význam pro svoji schopnost silně rozptylovat světelný paprsek, ale také světlo absorbovat. Díky těmto vlastnostem a možnosti integrovat kovové nanočástice do biologických systémů hrají tyto nanostruktury významnou úlohu v biologii a biomedicíně [20]. Ušlechtilé kovy se používají díky své korozní odolnosti za fyziologických podmínek a chemické inertnosti. Např. Ag nanočástice jsou známy svými antimikrobiálními účinky, Au nanočástice mají výhodu minimální alergické reakce organismu, resp. tkání, jsou netoxické a mají schopnost redukovat produkci reaktivních kyslíkatých a dusíkatých částic [21].

Do současné doby bylo popsáno velké množství metod vhodných pro syntézu 0D nanoobjektů. Nejstarší a doposud velmi rozšířené jsou tzv. mokré procesy (chemické syntézy), které využívají kapalné médium pro chemickou reakci prekurzorů a následnou tvorbu nanočástic o definovaném počtu atomů a případně velikosti. Pro tento proces je nezbytná přítomnost surfaktantů [22], jejichž úlohou je právě regulovat velikost vznikajících částic a následně je stabilizovat, aby nedocházelo k jejich koagulaci. Bylo vyvinuto velké množství metod umožňujících syntézu nmNs a nanovrstev s rozmanitými tvary (např. tyče, dráty, mnohostěny, dendrity, pásky, klece, vrstvy, atd.), které jsou založeny na různých fyzikálních, chemických či fyzikálně-chemických postupů [10-23].

3.2 Některé příčiny výjimečného chování kovových nanostruktur

V současné době je již známo a mnohokrát potvrzeno, že fyzikální, chemické i fyzikálně-chemické vlastnosti nanomateriálů (hustota, teplota tání, elektrické i optické vlastnosti, a mnoho dalších) se významně liší od jejich objemových protějšků [23,24]. Pozoruhodné je, že nesouvislé ultratenké kovové vrstvy a izolované nanočástice vykazují např. strukturně závislá optická UV-Vis spektra [23,25], přičemž lokalizované absorpční charakteristiky zlatých filmů jsou velmi citlivé na okolní médium, velikost klastrů, strukturu povrchu a tvar částic [26]. Tato spektra vykazují absorpční minimum kolem 500 nm a mohou být dále posunuta k vlnovým délkám červené oblasti viditelného spektra v důsledku propojování a vzájemných interakcí Au nanočástic ve strukturách (tzv. redshift). Nárůst absorpce při delších vlnových délkách budicího záření je přisuzován jevu povrchové plazmonové rezonance [27]. Disproporce mezi vlastnostmi bulkových kovů a jejich tenkých vrstev či izolovaných nanočástic vychází jednak z narůstajícího poměru části na povrchu ku počtu částic v objemu (v angl. literatuře označováno jako *Surface Effects*), ale také z kvantových jevů, jejichž příčinou je zmenšování rozměrů struktur (v angl. literatuře označováno jako *Quantum Size Effects*).

Surface Effects

Atomy na povrchu nanočástice či klastru kovu mají pouze omezený počet sousedících atomů, což má za následek (i) jejich neúplnou koordinaci a (ii) interakce částic na povrchu jsou rozdílné s porovnání s interakcemi částic v objemu, kdy jsou částice ze všech stran obklopeny částicemi stejného druhu. Neúplná koordinace a nevysycenost vazeb poslední atomové monovrstvy, tedy částic na povrchu, způsobuje nestabilitu atomů vůči atomům uvnitř materiálu. Čím menší je nanočástice nebo klastr tvořící nesouvislou deponovanou vrstvu kovu (typicky 1-10 nm), tím větší je podíl počtu atomů na povrchu částice ku počtu atomů v jejím objemu, a tím významněji se liší i jejich vazebná energie. Tyto jevy, mimo jiné, způsobují významné změny některých fyzikálních a fyzikálně-chemických veličin jako jsou např. hustota, teplota tání nebo teploty jinýchfázových přeměn [28, 29]. Fázové přeměny jsou kolektivními jevy. S klesajícím počtem atomů je fázová přeměna méně definovatelná. Gibbsovo fázové pravidlo ztrácí svůj význam, protože jednotlivé fáze a komponenty již nejsou náležitě rozlišitelné [29].

Quantum Size Effects

Jsou jevy, které ovlivňují především elektrické a optické vlastnosti materiálů o rozměrech několika nm (např. nanočástici Pd o průměru 2 nm tvoří ca 300 – 400 atomů [30]). Tyto jevy vyplývají z kvantového omezení elektronů v nanostrukturách a drama-

tického poklesu hustoty stavů. Hustota stavů N, která u objemových protějšků dosahuje řádově vyšších úrovní, je v případě kovových nanostruktur odvozena od podstatně menšího počtu nedegenerovaných atomových orbitalů. Pro dostatečně malé hodnoty N je dokonce experimentálně možné spektroskopicky rozlišit diskrétní energetické hladiny [31]. Elektrony v těchto systémech (kovových nanostrukturách) mohou být v prvním přiblížení popsány jako částice v nekonečně hlubokém potenciálovém boxu (v angl. literatuře označováno jako "*Particles in Box"*).

Zvyšujeme-li počet atomů tvořících nanočástici, přípustné energetické stavy (slupky) jsou zaplňovány a vznikají diskontinuity při obsazování nových slupek vyšších energií. Kubo-gap je možné v případě tenkovrstvých struktur překonat pouhou termální excitací danou relací $\text{Eg} \approx \text{kB} \cdot \text{T}$, kde kB je Boltzmanova konstanta a T je absolutní teplota. K tomuto jevu dochází, zejména v případě ultratenkých vrstev tvořených izolovanými klastry kovu, již při velmi nízkých teplotách [31]. Experimentálně je možné vznik zakázaného pásu v kovových nanostrukturách potvrdit např. spektroskopicky či stanovením průběhu teplotní závislosti plošné rezistance [32].

3.3 Vybrané principy přípravy kovových nanostruktur

V naší pracovní skupině bylo studováno a využito několik dostupných technik pro přípravu nanostruktur ušlechtilých kovů. Mechanizmy, kterými bylo dosaženo požadovaných rozměrů, případně dalších vlastností těchto struktur, budou nastíněny v následující kapitole. Níže zmíněné nanostruktury byly připraveny metodami fyzikální depozice. Proměnnou v těchto procesech bylo specifické uspořádání dvojice deponovaný kov-substrát.

Příprava kovových nanodrátů šablonovými technikami

Metoda je založena na kombinaci laserového nanostrukturování polymerních fólií pomocí excimérového svazku a následnou depozicí kovu v tzv. "stínovém" uspořádání. Zásadním předpokladem pro úspěšnou přípravu těchto struktur je vytvoření periodicky nanostrukturovaného substrátu – tzv. fotonických nanostruktur. Princip techniky spočívá v interferenci dopadajícího laserového svazku s difraktovaným paprskem 1. řádu, který se šíří rovnoběžně s povrchem. Interference dopadajícího svazku a svazku rozptýlených vln tedy hraje významnou roli v procesu utváření těchto struktur. Interference má za následek nehomogenní distribuci energie, která spolu se zpětnovazebním mechanismem způsobuje nárůst modulační hloubky [33]. Podstata tohoto mechanizmu je velmi komplexní a zahrnuje více principů a mechanizmů [34,35], jeho schematické přiblížení je uvedeno na Obr. 3-1.



Obr. 3-1 Schematické znázornění fyzikálních procesů, podílejících se na utváření periodických struktur v důsledku interference polarizovaného laserového svazku na polymerním povrchu [34].

Výzkumy v této oblasti prokázaly, že tvorba laserem indukovaných periodických struktur na povrchu (z angl. *Laser-induced periodic surface structures* - LIPSS) je zcela obecným fenoménem, který je možné téměř vždy pozorovat na pevných či kapalných površích po jejich ozáření polarizovaným laserovým svazkem (pří určitých specifických parametrech záření). Tvorba LIPSS struktur byla poprvé pozorována Birnbaumem (1965) při interakci záření rubínového laseru s různými typy polovodičů [36]. První ucelenou práci, postihující princip vzniku těchto struktur, publikoval Sipe a kol. [37], kdy autoři berou v úvahu interakci elektromagnetického vlnění s mikroskopicky zvrásněným povrchem a zohledňuje excitaci povrchových polaritonů. Pro vznik LIPSS tedy postačuje jeden polarizovaný laserový svazek a interference dopadajícího záření s difraktovaným světlem na povrchu – jedná se o tzv. efekt blízkého pole (z angl. *near-field effect*). Proto mohou být využity lasery s relativně krátkou koherentní délkou (nanosekundové excimérové lasery či jiné lasery s plynovým aktivním prostředím) bez vysokých nároků na kvalitu optické dráhy, oproti technikám využívajícím interference laserového záření ze dvou nezávislých zdrojů stejného typu [36].

Zvládnutí přípravy LIPSS, je základním předpokladem pro tvorbu šablon, kterých je využito při depozici kovových nanodrátů. Šablonové metody využívají tzv. stínový efekt, kdy je použito vysoce směrových PVD technik (např. vakuové odpařování materiálu, z angl. *vacuum evaporation*) se současným nakloněním substrátu. Nanostrukturovaný povrch polymeru způsobuje, vzhledem k jeho nekolineárnosti s osou depozice, stínový efekt (Obr. 3-2), který moduluje prostorové rozložení toku deponovaného kovu a má za následek přednostní nukleaci kovu na vrcholech struktur (hřebenech), kde je tok nejvyšší [38].



Obr. 3-2 Šablonová (stínová) technika depozice kovu - příklad napařování Au pod úhlem 70° "zleva" [38].

Příprava kovových nanostruktur post-depozičním zahříváním kovových vrstev

Jak bylo uvedeno výše, i souvislé kovové nanovrstvy vykazují, díky povrchovým a kvantovým jevům, výjimečné materiálové vlastnosti. Stejně tak jako se mění teplota fázových přechodů izolovaných nanoobjektů (klastrů, disků, sférických částic, tyčí) ve srovnání s objemovým materiálem stejného chemického složení, podobná změna nastává i u teplot fázových přechodů tenkých vrstev (popř. rychlost povrchové difúze) na jejich tloušťce. Tyto teploty klesají v případě izolovaných zlatých nanoobjektů až k hodnotám 300 až 400°C v závislosti na jejich specifické struktuře a tvaru [39]. Ukazuje se, že volba atmosféry má zásadní význam na výslednou strukturu a morfologii zahřívaných kovových nanovrstev, které mohou být značně rozličné [40]. Je-li provedeno post-depoziční zahřívání na vzduchu, výsledná struktura kovu tvoří izolované ostrůvky rovnoměrně distribuované po povrchu substrátu. Je-li naopak zahřívání provedeno ve vakuu, tak vzhledem k tomu, že povrch skla má polární charakter, je podmínka smáčení podložky (tvorba souvislé vrstvy) splněna právě pro tento případ, neboť vakuum lze považovat za méně polární médium ve srovnání se vzduchem. V tomto případě nenastává dramatická změna v povrchové morfologii vrstvy tak, jak je tomu při zahřívání na vzduchu. Pro úspěšnou přípravu izolovaných nanostruktur post-depozičním zahříváním tenkých vrstev ušlechtilých kovů na skle je tedy nezbytná běžná okolní atmosféra - vzduch, příp. atmosféra s polárním charakterem.

3.4 Vybrané výsledky z oblasti přípravy a charakterizace mikro a nanovrstev kovů

3.4.1 Au nanovrstvy na polymerních substrátech

Polymerní fólie PET a PTFE byly modifikovány argonovým plazmatem. Práce byly zaměřeny na studium vlivu předdepoziční úpravy povrchu polymerů na kvalitu následně deponovaných Au vrstev. Byla charakterizována změna chemického složení povrchu polymerů po interakci s plazmatem, smáčivost povrchu a její časový vývoj. Po napaření Au vrstev o ekvivalentech odpovídajících 20, 50 a 80 nm Au simultánně deponovaného na leštěný křemík byla studována povrchová morfologie metodou AFM, tloušťka naprášených vrstev vzhledem ke konkrétnímu substrátu a modifikaci a plošná rezistance vrstev. Byl studován vliv zvýšené teploty substrátu na morfologii deponovaných vrstev. Naprášené Au vrstvy na PTFE byly optimalizovány z hlediska tloušťky deponované vrstvy pro jejich využití v povrchově zesílené Ramanovské spektroskopii. Smáčivost plazmatem modifikovaného povrchu PET a PTFE byla studována goniometricky. Měřicím médiem byla destilovaná voda. Změna hodnoty kontaktního úhlu s časem stárnutí (bezprostředně od modifikace polymerů) je patrná na Obr. 3-3. Modifikace v plazmatu vede k dramatickému poklesu hodnot kontaktního úhlu (významný nárůst smáčivosti) v porovnání s původními polymery. Tento fenomén je v případě plazmatické modifikace velmi dobře popsán [43]. Postupný nárůst kontaktního úhlu po modifikaci je způsoben spontánním přeuspořádáním degradovaných makromolekul a molekulárních fragmentů v povrchové vrstvě polymeru (dochází k natáčení polárních segmentů řetězců z povrchu do objemu polymeru) v důsledku interakce s okolní atmosférou [43].



Obr. 3-3 Závislost kontaktního úhlu plazmatem modifikovaného PET a PTFE na době od modifikace. Čárkovaně jsou vyznačeny hodnoty kontaktního úhlu nemodifikovaných polymerů.

Jiným důležitým faktorem ovlivňujícím smáčivost povrchu je povrchová morfologie substrátu, příp. hodnota povrchové drsnosti. U připravených vzorků byla studována nejen povrchová morfologie, ale také povrchová drsnost, která s ní úzce souvisí. Spolehlivé stanovení povrchové drsnosti materiálů je velmi důležité. Smáčivost povrchu je silně ovlivněna právě touto veličinou. Vliv povrchové drsnosti (Ra je střední drsnost povrchu, z angl. *mean roughness*) reprezentuje aritmetický průměr odchylek od střední (nulové) plochy. Na smáčivost je rozsáhle studován z hlediska porozumění extrémním vlastnostem povrchů, jako jsou superhydrofilicita či superhydrofobicita [44].

Původní a modifikované polymery byly následně deponovány tenkými Au vrstvami o proměnných tloušťkách. Smyslem bylo zjistit jaký vliv má povrchová struktura substrátů a charakter původních a modifikovaných polymerů na tloušťku a morfologii napařených Au vrstev. Na oba polymery (PET, PTFE) byly napařeny Au vrstvy o tloušťkách odpovídajících ekvivalentu 20, 50 a 80 nm Au (měřeno profilometrem) simultánně deponovaného na leštěný křemíkový substrát (111). Tloušťka připravených vrstev na polymerech byla, vzhledem k mechanickým vlastnostem polymerů, stanovena pomocí atomové absorpční spektroskopie (AAS). AAS data byla přepočtena na tloušťku za použití hustoty objemového Au. Proto jsou tyto hodnoty systematicky nižší než tloušťky stanovené měřením na profilometru, protože, jak ukazují některé studie, hodnota hustoty kovových nanostruktur se mění s jejich velikostí [45].



Obr. 3-4 Plošná rezistance Au vrstev v závislosti na tloušťce deponované vrstvy na PET a PTFE. Hodnoty byly měřeny na Au vrstvách deponovaných na původních polymerech (PET, PTFE), modifikovaných polymerech po modifikaci (/n-new) a po 4 týdnech stárnutí (/o-old).

Lze očekávat, že zásadní rozdíl v množství deponovaného Au bude mít značný vliv na elektrické vlastnosti vrstev. Závislost plošné rezistance (Rs) zlatých vrstev deponovaných na původní a modifikované polymerní fólie na ekvivalentu tloušťky Au na Si substrátu je na Obr. 3. Podle očekávání dochází s rostoucí tloušťkou vrstev k monotónnímu poklesu plošné rezistance u obou vzorků. To je pravděpodobně způsobeno zvyšující se hustotou Au vrstvy s její rostoucí tloušťkou [46]. Na základě provedených elektrických měření lze předpokládat, že vrstvy deponované na PTFE o tloušťkách 2 a 7 nm (dle AAS analýzy), což odpovídá 20 a 50 nm ekvivalentu na Si, jsou elektricky i materiálově nespojité [45]. Rezistanci nebylo možné stanovit, neboť horní hranice odporu, který bylo možné daným měřicím zařízením stanovit, byla omezena na 50 M Ω . Významnější pokles plošné rezistance s rostoucí tloušťkou vrstvy byl zaznamenán u plazmatem modifikovaného PTFE, což je pravděpodobně způsobeno značnou rozdílností v drsnosti obou fólií. Opakovaná měření ukázala, že hodnoty plošné rezistance zůstávají v rámci experimentální chyby konstantní a nemění se ani po 2 měsících stárnutí.

Povrchová morfologie deponovaných vrstev byla měřena mikroskopií atomárních sil (AFM). Pro tento účel byly vybrány pouze Au vrstvy o ekvivalentní tloušťce 50 nm deponované na původních a modifikovaných polymerech. Na Obr. 3-5 jsou vyobrazeny AFM skeny Au vrstvy na PTFE. Významnější je rozdíl mezi morfologií Au vrstev deponovaných na původním a modifikovaném PTFE. Ve srovnání s původním polymerem vede depozice na modifikovaný povrch k tvorbě rozsáhlých aglomerátů distribuovaných po povrchu fólie. Současně významně narůstá hodnota povrchové drsnosti Ra.



Obr. 3-5 AFM skeny 50 nm tlusté Au vrstvy deponované na původní PTFE (Au/PTFE), modifikovaný PTFE bezprostředně po modifikaci v plazmatu (Au/PTFE/n) a po 4 týdnech stárnutí (Au/PTFE/o). R_a je povrchová drsnost v nm.

3.4.2 Au nanovrstvy na skleněném substrátu

Některé fundamentální zákonitosti kovových nanostruktur je obtížné studovat na polymerních substrátech. Vzhledem k omezené teplotní stabilitě polymerů, jejich relativně vysoké drsnosti a složité vnitřní struktuře je pro studium vybraných vlastností kovových nanostruktur vhodnější skleněný substrát. V následujících experimentech bylo použito borosilikátových mikroskopických skel (BMS) [32, 47].

Byly studovány fyzikální vlastností kovových nanostruktur připravených metodou katodového naprašování na BMS. Sledovány byly především elektrické a optické vlastnosti, hustota, a krystalová struktura Au nanostruktur. Závislost tloušťky deponované vrstvy na době naprašování je uvedena na Obr. 3-6. Tloušťka vrstev byla stanovena metodou AFM. U velmi tenkých vrstev (depoziční časy < 50 s) byla jejich tloušťka měřena ze SEM snímků řezů rozhraní Au/sklo. Lineární závislost je patrná i v počátečním stádiu růstu vrstvy, což obecně neplatí např. u polymerních substrátů [49], kde je počáteční růst vrstvy spojen s nižší depoziční čas 20 a 300 s). Na snímku jsou patrné ploché, diskrétní ostrůvky Au rovnoměrně distribuované po povrchu substrátu. Z tvaru klastrů je zřejmý preferenční růst kovu v laterálním směru. S narůstající tloušťkou kovu se jednotlivé klastry propojují a nastává růst výhradně ve směru kolmém na podložku, přičemž k fyzickému růstu klastrů v laterálním směru již nedochází, pouze může docházet k vzájemnému posunu hranic zrn [49].





Obr. 3-7 SEM snímek rozhraní Au/sklo. Doba depozice Au byla 20 a 300 s.

Elektrické vlastnosti vrstev o proměnné tloušťce kovu jsou zachyceny na Obr. 3-8. Jedná se o závislost plošné rezistance Au struktur na době naprašování. Je známo (viz výše), že prudký pokles plošné rezistance vrstvy indikuje transformaci z elektricky nespojité

v elektricky spojitou vrstvu. Je evidentní, že nejvýraznější změna nastává v rozmezí depozičních časů 20-50 s, což odpovídá rozpětí tlouštěk 5-10 nm. Z tohoto hlediska lze Au vrstvy s tloušťkami < 5 nm považovat za elektricky nespojité, zatímco vrstvy tlustší jak 10 nm jsou s jistotou spojité. Z hodnot plošné rezistance a efektivní tloušťky vrstvy lze vypočítat hodnotu rezistivity vrstvy R (Ω .cm). Je zřejmé, že vypočtené hodnoty rezistivit jsou o jeden řád vyšší, než tabelovaná hodnota pro objemový materiál Au (RAu = 2,5 x 10⁻⁶ Ω .cm). Vyšší rezistivita tenkých Au vrstev souvisí s tzv. Size Effects popsaným výše.

Teplotní závislost plošné rezistance pro vzorky s rozdílnou tloušťkou deponované vrstvy Au je na Obr. 3-9. V případě 89 nm tlusté vrstvy je plošná rezistance monotónně rostoucí funkcí teploty, což je chování typické pro kovy. Naopak v případě struktury o efektivní tloušťce 6 nm plošná rezistance s rostoucí teplotou nejprve prudce klesá, poté dochází nad teplotou kolem 250 K k jejímu mírnému nárůstu. Počáteční pokles a následný nárůst plošné rezistance s rostoucí teplotou je typický pro polovodiče a kovy. Jak uvádí E. Roduner [50], vykazují dostatečně malé klastry kovů oba typy vodivosti (kovový i polovodivý), a to pouhou změnou teploty. Je to způsobeno teplotně indukovaným překonáním bariéry zakázaného pásu, který se u kovů vytváří v důsledku hustoty elektronových stavů v systémech obsahujících malý počet atomů. Na základě uvedených dat je možné konstatovat, že vrstvy, jejichž tloušťka je > 10 nm vykazují kovový charakter vodivosti. V intervalu tlouštěk 5-10 nm pozorujeme v závislosti na teplotě polovodivý, resp. kovový charakter vodivosti za nízkých, resp. vysokých teplot. Kromě teorie vývoje zakázaného pásu, lze vysvětlit typicky polovodivý charakter vodivosti nespojitých Au nanostruktur na základě tunelovacího jevu elektronů v nespojitých, separovaných Au klastrech v průběhu elektrických měření. A to vzhledem ke skutečnosti, že prav-děpodobnost tunelování elektronů je závislá na teplotě obdobným způsobem jako trend závislosti plošné rezistance. Vzhledem k nízkým napětím v průběhu měření je však tento proces vysoce nepravděpodobný.



142



Obr. 3-9 Teplotní závislost plošné rezistance pro dvě tloušťky Au vrstev (vyznačeno v obrázku).

K určení, zda-li intrinzické Au klastry tvořící tenké vrstvy skutečně vykazují polovodivé chování mohou přispět zásadním způsobem optické metody, které nevyžadují vodivé cesty mezi jednotlivými strukturami vytvářející vrstvu. Transmisní UV-Vis spektra vzorků s proměnnou tloušťkou Au struktur/vrstvy jsou na Obr. 3-10. Studovány byly pouze vrstvy < 20 nm tlusté, které dostatečně propouštějí primární svazek. Spektra vykazují absorpční minimum kolem 500 nm, které je s rostoucí tloušťkou Au mírně posunuto k delším vlnovým délkám, tzv. *"red shift"*. Výrazná absorpce narůstající při větších vlnových délkách může být přisouzena jevu povrchové plazmonové rezonance (SPR) ve zlatých nanostrukturách [51]. Nesouvislé, nehomogenní vrstvy o tloušťkách v rozmezí 2,4 až 9,9 nm, sestávající z klastrů nanometrických rozměrů, vykazují absorpci ve viditelném spektru. To je přisuzováno povrchovým plazmonům v kovových ostrůvcích. SPR pík se posouvá ze 720 nm na 590 nm s klesající tloušťkou struktur (19,5-2,4 nm). Je známo, že optická absorpce filmů s ostrůvkovitou strukturou je funkcí hustoty ostrůvků [52]. Absorpční pás vyplývající z vázané plazmonové rezonance ve strukturách je posunut k delším vlnovým délkám se zvyšující se hustotou ostrůvků.



Obr. 3-10 Transmisní spektra Au vrstev s různou tloušťkou.



Obr. 3-11 Závislost hodnoty optického zakázaného pásu (Optical band gap) na tloušťce deponovaných Au struktur.

UV-Vis spektra, vyhodnocená ve smyslu Taucova modelu [53], poskytují závislost optického zakázaného pásu (Egopt) na tloušťce připravených struktur (Obr. 3-10). Nenulová hodnota Egopt byla vypočítána pro Au struktury < 30 nm, což koresponduje s depozičními časy v rozmezí 4-150 s. Na rozdíl od elektrických měření nevyžadují optické metody žádnou vodivou cestu mezi jednotlivými klastry tvořícími měřenou vrstvu. Z toho důvodu jsou schopny oddělit příspěvek případného tunelování elektronů, který nelze vyloučit při elektrických měřeních na nespojitých kovových strukturách. Opticky detekovaný vývoj zakázaného pásu tak jednoznačně potvrzuje polovodivý charakter intrinzických klastrů tvořících Au vrstvu.
Dalším materiálovým parametrem, který významně závisí na velikosti struktur je mřížkový parametr (konstanta) a s ním související hustota materiálu [45, 54]. Na Obr. 3-12 je znázorněna závislost mřížkového parametru Au na tloušťce vrstvy získaná z rentgenové difrakce (XRD). Závislost vykazuje monotónní pokles s rostoucí tloušťkou deponovaného Au, což je způsobeno relaxací vnitřního pnutí během růstu zlatých klastrů. Efektivní hustota vrstvy v závislosti na tloušťce vrstvy byla vypočítána z efektivní tloušťkou a přibližuje se hodnotě makroskopického (objemového) materiálu pro vrstvu s tloušťkou 90 nm. Nižší hustota tenkých vrstev v porovnání s bulkovým materiálem je pravděpodobně způsobena vyšším podílem volného objemu ve zlatých nanostrukturách. S postupujícím růstem dochází ke ztrátě volného objemu (laterální růst), vrstva se stává spojitou a celistvou a hustota Au vzrůstá až k hodnotě typické pro objemový materiál.



Obr. 3-12 Závislost mřížkového parametru (čtverec) a hustoty (kolečko) na tloušťce Au na skle. Hustota byla vypočítána z efektivní tloušťky a hmotnosti Au.

3.4.3 Transformace kovových nanovrstev působením zvýšené teploty

Kapitola shrnuje výsledky získané studiem kovových nanovrstev na pevnolátkových substrátech (PTFE, sklo) vystavených post-depozičnímu působení zvýšené teploty. Vzhledem k měnícím se materiálovým charakteristikám kovů ve formě ultratenkých (nm) vrstev jsou teploty vyvolávající dramatické změny morfologie relativně nízké. Ukazuje se, že vliv teploty je zásadní a vrstvy deponované na různé substráty se za zvýšené teploty chovají přibližně

stejně. Naopak složení okolní atmosféry v průběhu žíhacího procesu výrazně ovlivňuje morfologii transformované vrstvy. Vzhledem k relativně malé hodnotě povrchové drsnosti skleněného substrátu (Ra sklo = $0,34 \pm 0,03$ nm) vůči PTFE (Ra PTFE = 27,5 nm) jsou změny povrchové morfologie kovových vrstev v důsledku působení zvýšené teploty na skle dobře pozorovatelné. Na Obr. 3-13 jsou AFM snímky ilustrující změny morfologie a drsnosti (Ra) Au vrstev po působení zvýšené teploty (300°C). Pokovené substráty byly vystaveny jejímu vlivu po dobu 1hod. Z Obr. 3-13 je patrné, že morfologie naprášených vrstev (při RT) příliš nezávisí na době naprašování. V rámci zvoleného intervalu depozičních časů (75-400 s) jsou připravené vrstvy již spojité, a proto jejich další růst není spjat s dramatickou změnou morfologie vrstvy. Tento fenomén dokládá i monotónní pokles hodnot povrchové drsnosti.



Obr. 3-13 AFM snímky Au vrstev/struktur naprašovaných po dobu 75, 200 a 400 s na skleněném substrátu před (RT) a po působení zvýšené teploty (300°C). R_a je povrchová drsnost v nm.

Po vystavení pokovených substrátů působení zvýšené teploty dochází k dramatické změně morfologie i drsnosti Au vrstev. K podobným změnám povrchové morfologie tenkých zlatých vrstev na skle docházelo i při post-depozičním žíhání při teplotě 200°C (20 hod) nebo při 450°C po dobu 2 hod. Z Obr. 3-13 je zřejmé, že žíhání vede k tvorbě sférických homolovitých struktur rovnoměrně distribuovaných po povrchu substrátu. Dochází-li v průběhu žíhání vrstvy v důsledku snížené teploty tání nanostruktur k fázové

přeměně Au (s-l) (viz výše), lze vysvětlit změnu morfologie na základě fázové rovnováhy na rozhraní substrát-zlato-okolní atmosféra. Dalším možným vysvětlením (nižší žíhací teploty) je urychlená difúze Au a jeho shlukování v důsledku relaxace napětí uvnitř intrinzických klastrů do větších celků. Migrace zlatých nanostruktur a tvorba větších celků může být spojena s jejich nižší termodynamickou stabilitou a jejich malou schopností smáčet povrch substrátu (skla). Tento předpoklad byl potvrzen v několika studiích provedením XRD analýzy a stanovením dominantní orientace Au krystalů v naprášených nanovrstvách (111). Zlaté krystaly orientované ve směru (111) jsou termodynamicky nestabilní a jejich rozlámání a následné tání nastává na hranicích zrn, a to přednostně při kontaktu s Au krystaly s orientací ve směru (110).

Změna morfologie Au vrstvy po působení zvýšené teploty se projevuje změnou dalších sledovaných charakteristik. Na Obr. 3-14 jsou fotografie Au vrstev o proměnných tloušťkách za pokojové teploty a žíhaných při 300°C. Se vzrůstající dobou depozice RT vzorky tmavnou, tato změna souvisí se zvyšující se tloušťkou vrstvy Au. Je patrná změna odstínu od světle modré po zelenou. Po vyžíhání se barva všech studovaných vzorků mění na červenou bez ohledu na dobu naprašování (silnější Au vrstvy mají sytější odstín). Tato barevná změna dokládá významnou změnu struktury vrstvy po žíhání. Je známo, že isolované Au nanočástice s rozměry 8-15 nm absorbují zelenou část viditelného spektra a jejich roztoky se jeví jako červené.



Obr. 3-14 Fotografie skleněných substrátů s deponovanými Au vrstvami o proměnné tloušťce (čísla v záhlaví představují dobu depozice v s) za pokojové teploty (RT) a po vyžíhání při (300°C).

Tento efekt byl potvrzen měřením UV-Vis absorpčních spekter před a po působení zvýšené teploty (Obr. 3-15). Absorbance je rostoucí funkcí tloušťky vrstvy. Z porovnání spekter původních a žíhaných vzorků je zřejmé, že spektra žíhaných vzorků mají kvantitativně odlišný průběh a vykazují nižší hodnoty absorbance (při stejné efektivní tloušťce kovu). Pozorované změny po žíhání Au vrstev (Obr. 3-14, Obr. 3-15) potvrzují výsledky AFM analýzy (Obr. 3-13) a jsou důsledkem strukturálních změn Au při žíhání. Navíc posun maxima absorpčního pásu z 530 nm (povrchová plazmonová rezonance) se vzrůstající dobou depozice k delším vlnovým délkám souvisí s propojováním a vzájemnou interakcí Au nanoklastrů/ostrůvků ve vyžíhané vrstvě. Přítomnost

absorpčního pásu v UV-Vis spektru je důsledkem nespojitosti struktur tvořících Au vrstvu, přičemž tato nespojitost nemusí přesně korelovat s elektrickou nespojitostí. V okolí meze elektrické spojitosti (prudkého poklesu plošné rezistance) může existovat interval tlouštěk, ve kterém vykazuje kovová vrstva stále pás plazmonové rezonance typický pro nanostruktury. Jeho výskyt souvisí patrně se skutečností, že i když existuje elektricky vodivá cesta mezi jednotlivými klastry utvářejícími "rodící se" kovovou vrstvu, existují stále poměrně rozsáhlé oblasti s izolovanými strukturami.



Obr. 3-15 UV-Vis absorpční spektra Au struktur naprášených na skle před (RT) a po žíhání (300°C). Čísla představují dobu naprašování v sekundách.

Získaná UV-Vis spektra byla také vyhodnocena ve smyslu Taucova modelu [53] a hodnota šířky optického zakázaného pásu (Egopt) byla vypočítána jako funkce doby naprašování pro vzorky před a po působení zvýšené teploty (žíhání). Tato závislost je uvedena na Obr. 3-16 spolu se závislostí tloušťky vrstev na době naprašování (měřeno AFM). Vzhledem ke skutečnosti, že tuto techniku nelze použít pro přímé měření tloušťky struktur po žíhání kvůli dramatické změně jejich morfologie, jedná se o hodnoty tlouštěk vrstev před žíháním. Z Obr. 3-16 je patrné, že vrstvy naprašované po dobu < 150 s vykazují nenulovou hodnotu Egopt. Po žíhání nastává zásadní změna. Hodnoty Egopt jsou mnohem vyšší v porovnání s nežíhanými vrstvami o stejné tloušťce. Původně nulové hodnoty u nežíhaných vrstev s dobou depozice 150, 200 a 300 s, které tvoří souvislou vrstvu Au v intervalu tlouštěk 30-55 nm, odpovídají po vyžíhání hodnotám Egopt v intervalu ca 1-0,4 eV. Tato změna dokládá polovodivý charakter intrinzických klastrů tvořících Au "vrstvu" po žíhání. Jak již bylo uvedeno výše, strukturální změny Au vrstev způsobené zvýšenou teplotou vyvolávají dramatické změny optických vlastností (Obr. 3-15 a Obr. 3-16). Ty spočívají v koalescenci Au na povrchu substrátu. Důsledkem těchto změn je i odlišný průběh závislosti plošné rezistance na době naprašování (Obr. 3-17). Je evidentní, že po žíhání vrstev dochází k nárůstu hodnot plošné rezistance o několik řádů.

To naznačuje transformaci původně souvislé Au vrstvy v izolované struktury. Prudký pokles plošné rezistance, který v případě nežíhaných vrstev nastává v rozmezí depozičních časů 25-50 s je u žíhaných struktur posunut k delším depozičním časům. Přechod od elektricky nesouvislé v elektricky souvislou vrstvu je výrazně pozvolnější a nastává v rozmezí depozičních časů 200-500 s (což odpovídá efektivní tloušť ce cca 35-90 nm).



Obr. 3-16 Závislost optického zakázaného pásu Au struktur před (□RT) a po žíhání při (■300°C). Závislost doby naprašování na tloušťce připravených vrstev je také uvedena symbolem (○).



Obr. 3-17 Závislost plošné rezistance (R_s) zlatých struktur na době naprašování před (RT) a po jejich žíhání (300°C).

Další analýzou při studiu souvislosti a struktury původních a žíhaných kovových vrstev představuje rastrovací elektronová mikroskopie (SEM). Na Obr. 3-18 jsou SEM snímky Au struktur o různé tloušťce připravené naprašováním na skle před (A, B) a po žíhání (A', B'). Efektivní tloušťka Au je 15 a 71 nm pro vzorky A, A', resp. B, B'. V případě 15 nm tlusté vrstvy (Obr. 3-18A) můžeme pozorovat typickou "červíkovitou" strukturu. Tato morfologie je typická pro raná stádia růstu kovových vrstev technikami PVD, a to na různých substrátech např. skle [61], křemíku [62] či PET [45]. Opět je patrná významná změna morfologie kovu po žíhání. Deponované Au v důsledku zvýšené teploty aglomeruje do větších celků a tvoří isolované ostrůvky. Tyto změny jsou velmi podobné změnám, které nastávají i na jiných substrátech, což potvrzuje předpoklad, že zvýšená pohyblivost kovových částic a jejich následná koalescence je převládajícím mechanizmem odpovědným za změny morfologie vrstvy při působení zvýšené teploty. Vedle evidentní koalescence a tvorby ostrůvkovité struktury, žíhání 15 nm tlusté Au vrstvy také způsobuje elektrickou nesouvislost původně vodivé vrstvy (viz výše). To se projevuje v průběhu analýzy SEM významným nabíjením vzorku (viz světlé oblasti na Obr. 3-18). Povrchová morfologie

deponované vrstvy s tloušťkou Au cca 71 nm je podobná jako v případě tenčí vrstvy. Patrná je opět "červíkovitá" struktura. Nicméně s rostoucí tloušťkou vrstvy klesá podíl kovem obsazených oblastí. Na Obr. 3-18B' je vyobrazena struktura žíhané vrstvy Au na skle o tloušťce 71 nm. Je patrné, že drobné trhliny, zřetelné v naprášených (nežíhaných) vrstvách, vymizely a žíhaná vrstva se jeví jako kompaktnější s relativně velkými izolovanými "dírami", které sahají až k povrchu substrátu (tmavé oblasti SEM skenů).



Obr. 3-18 SEM snímky naprášených (A, B) a žíhaných (A', B') Au vrstev na skleněném substrátu. Efektivní tloušťky Au vrstev jsou 15 a 71 nm pro vzorky A, A' resp. B, B'.



Obr. 3-19 SEM snímky rozhraní Au/sklo připravených FIB řezy 71 nm tlustými Au vrstvami před (A) a po (B) žíhání při 300°C.

Pro lepší pochopení procesu koalescence kovu a za účelem studia rozhraní Au-sklo byly provedeny FIB řezy, které byly následně podrobeny analýze SEM (in-situ). Obr. 3-19 ukazuje řez 71 nm tlustou Au vrstvou (efektivní tloušťka) před (A) a po (B) jejím žíhání. Na rozdíl od základní SEM analýzy v kolmém směru na Au vrstvu FIB-SEM snímky zachycují povrchovou morfologii detailněji. Kromě morfologie poskytují také nové informace o tloušťce vrstev/struktur. Je možné porovnat tloušťku získanou z AFM měření (71 nm) s tloušťkou vyhodnocenou z FIB-SEM řezů rozhraním Au/sklo (68 nm). Koalescence Au je patrná a je v dobré shodě s AFM snímky (Obr. 3-12).

Na Obr. 3-20 jsou AFM snímky Ag vrstev o různých tloušťkách (doba depozice 100 a 200 s) deponovaných na PTFE před a po působení zvýšené teploty (300°C). Na rozdíl od Au (Obr. 3-13) tvoří Ag na povrchu PTFE po vyžíhání útvary s podobnou strukturou jako Au na skle (Obr. 3-13). Granulovitá struktura vrstev po vyžíhání je patrná v případě obou studovaných tlouštěk kovu. Post-depoziční žíhání Ag filmů na polymerním substrátu tedy vede k tvorbě pozorovatelných (AFM) nanoostrůvků. Tyto vykazují opět velmi silnou absorpci v blízké UV a viditelné oblasti elektromagnetického záření, která je způsobena

plazmonovou rezonancí v Ag nanostrukturách (maximum absorpčního pásu kolem 400 nm) [63]. I v případě Ag vrstev dochází po žíhání k nápadnému posunu perkolačního prahu k delším depozičním časům (větším tloušťkám) [63], avšak k tvorbě elektricky souvislé vrstvy po žíhání při 300°C dochází v případě Ag (35 nm) dříve než je tomu u Au (71 nm). To pravděpodobně souvisí i s rozdílnou schopností obou kovů tvořit při naprašování souvislou vrstvu (elektrické spojitosti je u Ag na PET dosaženo při tloušťce cca 2,5 nm, u Au na PET při cca 4,2 nm [64]).



Obr. 3-20 AFM snímky původní PTFE fólie (PTFE) a fólie s deponovanou Ag vrstvou (PTFE/Ag) s dobou depozice 100 a 200 s před (nonannealed) a po žíhání při teplotě 300°C (annealed). Čísla v rámečcích představují povrchovou drsnost.

3.4.4 Příprava Au nanodrátů na periodicky strukturovaném polymeru

Základním předpokladem pro úspěšnou přípravu kovových nanodrátů je produkce polymerní šablony, která svými parametry (periodicita a výška nanostruktur, chemické složení) určuje výsledné vlastnosti nanodrátů. Princip přípravy těchto polymerních šablon byl popsán výše, přičemž polymer musí absorbovat laserové záření v dané spektrální oblasti (KrF-248 nm, F2 -157 nm). Tato podmínka omezuje použitelnost polymerních fólií na PET, PS, PEN6. Tato kapitola popisuje přípravu Au nanodrátů výhradně na substrátu PET. Periodické struktury se na povrchu pevných látek vytvářejí po ozáření polarizovaným svazkem excimérových laserů v úzké oblasti světelných toků. V případě F2 laseru se jedná o interval toků 3,80-4,70 mJ·cm⁻² (strukturně nejpravidelnějších útvarů bylo dosaženo při 4,4 mJ·cm⁻²). Při použití KrF laseru dochází k tvorbě požadovaných struktur v rozmezí toků 4.2-18.8 mJ·cm⁻² (strukturně nejpravidelnějších útvarů bylo dosaženo při 6,6 mJ·cm⁻²). Proto byly další experimenty prováděny na polymeru modifikovaném výhradě toky 4,4 mJ·cm-2 (F2) a 6,6 mJ·cm⁻² (KrF). Zatímco parametry PET šablon připravených ozářením polymeru F2 laserem byly následující (výška ~15 nm, periodicita/šířka ~140 nm), v případě KrF laseru byly obě hodnoty výrazně vyšší (výška ~90 nm, periodicita/šířka ~208 nm). Morfologie fólií modifikovaných oběma typy laserů před a po depozici kovu je uvedena na Obr. 20. V případě obou modifikací dochází k přenosu periodické struktury do deponované vrstvy. Hodnoty povrchové drsnosti Ra jsou téměř shodné pro vzorky s a bez Au filmů, avšak na snímcích odpovídajících pokoveným substrátům je patrná jemná granulovitá mikrostruktura polykrystalického kovu. Tloušťka deponovaného Au byla zvolena tak, aby byl zachován poměr výšky struktur templátů ku tloušť ce kovu (ca 1:3). Vzorky modifikované F2 laserem byly naprášeny vrstvou Au o tloušť ce ca 50 nm, zatímco v případě KrF laseru byla tloušťka deponovaného kovu ca 230 nm.



*Obr. 3-21 AFM snímky PET: (A) modifikovaného KrF (6,6 mJ.cm⁻²) a F*₂ (4,4 mJ.cm⁻²) *lasery a (B) modifikovaného a naprášeného 230 nm (KrF).*

S cílem detailnějšího studia rozhraní kov-nanostrukturovaný polymer byly provedeny FIB řezy kolmo na deponované vrstvy. Vzniklé rozhraní bylo studováno pomocí SEM (Obr. 3-22). Zatímco Au naprášené na struktury zformované KrF laserem je deponováno ve formě nanodrátů, které rostou výhradně na hřebenech periodických struktur ("vlnek"), Au deponované na F2 laserem modifikovaném PET tvoří souvislý kovový film, kopírující morfologii podložního substrátu. Vzhledem k morfologii Au (Obr. 3-21A) a velmi úzkým štěrbinám oddělujícím jednotlivé dráty, není AFM analýza schopna rozlišit mezi strukturou A a B (Obr. 3-21B).

Příčina rozdílného růstu Au vrstev na substrátech modifikovaných KrF a F2 lasery může být vysvětlena na základě analýzy chemického složení povrchu polymerů po modifikaci (tj. před depozicí kovu). Pro stanovení rozdílu v chemickém složení mezi "údolími" a "vrcholky" nanostruktur ("vlnek") byla provedena úhlově rozlišená XPS analýza (ARXPS). Na Obr. 3-22 je uvedena závislost koncentrace O (at. %) na úhlu sběru emitovaných elektronů pro vzorky PET a PET modifikovaný KrF (PET/KrF) a F2 (PET/F2) lasery. Je známo, že obsah O v PET je závislý na detekční hloubce, obzvláště v prvních cca 10 atomových vrstvách [64]. Je to způsobeno reorientací polárních skupin v povrchové vrstvě polymeru (snaha o minimalizaci energie). Z toho důvodu nemusí odpovídat obsah O teoretické hodnotě vypočítané ze stechiometrie PET (29 at. %). V případě původní fólie (Obr. 3-22) klesá obsah O z 25,5 at. % pro úhel 0° na 19,5 at. % při úhlu 80°. Směrem do objemu polymeru tedy koncentrace kyslíku mírně vzrůstá. Koncentrace O u F2 laserem modifikovaného PET odpovídá cca 18 at. % (0°) a mírně klesá k 16 at. % (pod úhlem 80°). Naopak v případě KrF modifikace je koncentrace O 28,5 at. % (0°) a s rostoucím úhlem sběru narůstá až na 33 at. % při 80°. Protože větší úhly sběru elektronů odpovídají menším výstupním hloubkám, lze vyvodit, že obsah kyslíku v tenké povrchové vrstvě PET (cca 1-2 nm) směrem do objemu polymeru mírně vzrůstá. Z výše uvedeného vyplývá, že fólie modifikované F2 laserem mají téměř identické chemické složení (obsah O) jak v "údolích" tak na "vrcholcích" periodických struktur. Naopak v případě modifikace KrF laserem je obsah kyslíku vyšší (v porovnání s PET i F2/PET) a směrem k povrchu dále narůstá. Z toho vyplývá, že existuje významný rozdíl v obsahu kyslíku v oblastech mezi "údolími" a "vrcholky" struktur, neboť údolní oblasti jsou při vyšších sběrových úhlech elektronů odstíněny. Na vrcholcích struktur je obsah O výrazně vyšší oproti údolním oblastem. To je pravděpodobně způsobeno degradací polymeru v oblastech vrcholků v průběhu modifikace. Skutečnost, že povrch polymeru modifikovaného F2 laserem vykazuje nižší obsah O v porovnání s původní fólií, může pramenit z natáčení polárních skupin do objemu polymeru nebo z fotochemického štěpení polymerních řetězců v kombinaci s přednostním uvolňováním CO a CO₂ skupin (reakce Norrish type II [65]).



Obr. 3-22 Závislost koncentrace O v at. % na úhlu sběru elektronů při XPS analýze pro původní (PET) a laserem modifikovaný PET (PET/KrF) a (F_2 /PET).

Cílem dalších experimentů byla příprava Au nanodrátů o proměnné tloušť ce, při které bylo využito skutečnosti, že úhlově závislá modifikace substrátu (viz výše) vede k přípravě šablon o různé periodicitě nanostruktur. Následná depozice kovových filmů na polymerních šablonách byla provedena dvěma depozičními technikami, naprašováním a napařováním. Motivací k tomuto postupu bylo dříve pozorované rozdílné chemické složení (rozdílná koncentrace kyslíku) mezi vrcholky a údolími strukturovaného povrchu, neboť následná rozdílná polarita povrchu může stimulovat, příp. inhibovat růst kovu při použití rozdílných technik depozice. Vzhledem k principu metody naprašování, prochází atomy deponovaného kovu na "cestě" k substrátu oblakem ionizovaného plynu (plazmatu) sestávajícího z iontů a elektronů (příp. neutrálních atomů) vzniklých odtržením elektronů z elektronového obalu atomů plynu. Tento průchod může vyvolat částečné statické nabíjení atomů deponovaného kovu, který může mít za následek preferenční nukleaci kovu v závislosti na specifické polaritě povrchu substrátu, neboť tato se periodicky mění (Obr. 3-22). Vzhledem k naprosté neutralitě deponovaných částic metodou vakuového napařování, může být jakákoliv nukleační preference v důsledku rozdílného chemického složení substrátu vyloučena. Na Obr. 3-23 jsou AFM snímky struktur vytvořených na povrchu PET při modifikaci KrF laserem a různých úhlech modifikace (měřeno od povrchové normály). Je patrné, že vyšší úhly dopadu svazku zvyšují odstup sousedících linií, periodicita klesá a "vlnky" jsou širší. Mírná odchylka nastává při 45°. Ta je pravděpodobně způsobena spolupůsobením dvou faktorů (i) změnou indexu lomu polymeru při ozařování UV laserem [66] a (ii) zvýšenou reflektancí povrchu polymeru při vyšším úhlu dopadu záření.

154



Obr. 3-23 SEM FIB řezů laserem modifikovaných PET s naprášenými Au vrstvami: (A) PET modifikovaný KrF (6,6 mJ·cm⁻²) s 230 nm Au vrstvou, (B) PET modifikovaný F2 (4,4 mJ·cm⁻²) s 50 nm Au vrsvou.



Obr. 3-24 AFM snímky povrchu PET po modifikaci KrF laserem (6,6 mJ·cm⁻²) při různých úhlech dopadu laserového svazku (0; 22,5 a 45°). Čísla v rámečcích v levém horním rohu odpovídají úhlu modifikace, v pravém horním rohu je uvedena periodicita struktur v nm.

Na takto strukturované substráty byla následně deponována tenká vrstva Au (200 nm) s cílem přenést jejich tvar do kovového filmu a vytvořit nanodráty. SEM snímky řezu (FIB) připravenými strukturami kov/polymer jsou na Obr. 3-25. Dle

předpokladu tvoří Au při depozici technikou naprašování částečně oddělené nanodráty rostoucí přednostně na vrcholcích struktur polymerních šablon, a to v jak v případě struktur s vyšší periodou (208 nm), tak i v případě šablon s nižší periodou (305 nm). Šířka drátů přímo kopíruje šířku nanostruktur na polymerním nosiči před depozicí kovu. Morfologie Au vrstev deponovaných technikou vakuového napařování je zcela odlišná. Zlato je deponováno i v údolích na povrchu substrátu a tvoří souvislý film bez známek preferenčního růstu v jakémkoliv směru.

Je zřejmé, že kombinací technik laserové modifikace a katodového naprašování lze připravit kovové nanodráty, jejichž šířka může být cíleně řízena prostřednictvím šířky vytvořených struktur na polymerní šabloně před depozicí kovu. Rovnoměrné distribuce deponovaného kovu a tvorby souvislé vrstvy kopírující strukturovaný povrch polymeru je naopak dosaženo užitím techniky vakuového napařování.



Obr. 3-25 FIB-SEM snímky zlatých filmů (200 nm) deponovaných na PET substrátu modifikovaném KrF laserem při úhlech dopadu svazku 0 a 22,5° (6,6 mJ·cm⁻²). Depozice byla provedena technikami naprašování (Sputt.) a napařování (Evap.).

Výše uvedený postup přípravy nanodrátů kombinací technik laserové modifikace PET a následné depozice Au naprašováním ovšem nevede (Obr. 3-25) k úplné separaci kovu na povrchu polymerních šablon. Nebyla např. potvrzena anizotropie elektrických vlastností těchto útvarů (nanodrátů), což ukazuje na přítomnost vodivých cest mezi jednotlivými dráty a jejich vzájemné propojení. Tento problém byl úplně odstraněn volbou nového postupu přípravy nanodrátů, kdy bylo využito tzv. stínového efektu při depozici Au vysoce směrovou technikou – vakuovým napařováním. Vzhledem k podstatě techniky je kov deponován jen na ta místa na povrchu substrátu, která tzv. "vidí" zdroj odpařovaného materiálu. Jinými slovy, na ty části substrátu, které jsou při depozici zastíněny, nebude kov deponován (Obr. 3-24). Na Obr. 3-26 jsou AFM snímky strukturovaného povrchu PET (KrF laser, tok 6,6 mJ·cm-2, 6000 pulsů) před a po depozici 20 nm tlusté (efektivní tloušťka) Au vrstvy technikou vakuového napařování. Při depozici byly polymerní šablony nakloněny vůči zdroji evaporace pod úhlem 70°. Tento úhel se jeví jako optimální z hlediska maximálního využití stínového efektu.



Obr. 3-26 FIB-SEM snímky zlatých filmů (200 nm) deponovaných na PET substrátu modifikovaném KrF laserem při úhlech dopadu svazku 0 a 22,5° (6,6 mJ·cm⁻²). Depozice byla provedena technikami naprašování (Sputt.) a napařování (Evap.).

Elektrické vlastnosti nanodrátů byly určeny měřením jejich elektrického odporu v podélném (rovnoběžně s nanodráty) a příčném (kolmo na nanodráty) směru. Závislost odporu nanodrátů v jednotlivých směrech na jejich tloušťce je uvedena na Obr. 3-27. Hodnoty odporů v podélném i příčném směru s rostoucí tloušťkou drátů monotónně klesají. Významná anizotropie odporu struktur je patrná pro tloušťky < 30 nm. Rozdíl mezi odpory v příčném směru dosahuje 136 M Ω). Naproti tomu kritická tloušťka nanodrátů, nad kterou již není pozorována anizotropie odporů, se nachází v intervalu 50-60 nm. Tato oblast závisí na prostorových parametrech PET šablon před depozicí Au. Napařování kovu přesahující efektivní tloušťku 60 nm vede k nedostatečnému samozastínění struktur a dochází k postupnému propojování jednotlivých drátů až do vytvoření souvislé kovové vrstvy.



Obr. 3-27 Elektrický odpor nanodrátů v podélném a příčném směru v závislosti na jejich tloušťce.

Tento proces dobře dokumentují FIB-SEM snímky (Obr. 3-28) řezu rozhraními kovsubstrát pro různě tlusté nanodráty (efektivní tloušťka Au je 20, 40 a 60 nm). Je evidentní, že při dané geometrii uspořádání zdroj/substrát (úhle sklonu 70°) dochází k depozici Au ve formě izolovaných nanodrátů. Pozice jednotlivých nanodrátů (efektivní tloušťka 20 nm) korespondují s pozicemi určenými na základě analýzy příslušných AFM profilů (Obr. 3-28a). Šířka nanodrátů vzrůstá s postupující depozicí kovu a při efektivní tloušťce Au přesahující 60 nm dochází k jejich vzájemnému propojování.

Uvedené výsledky dokazují, že napařování Au na laserem modulovaný povrch PET může, při specifickém uspořádání zdroj-substrát, vést k tvorbě izolovaných nanodrátů (Obr. 3-29). V případě kratších depozičních časů jsou na polymerních šablonách připravena pole kolineárních nanodrátů s vysokým stupněm vzájemné separace. Tato pole tvoří přibližně 2500 uspořádaných kolineárních nanodrátů s průměrnou délkou 1000 µm a šířkou ca 150 nm. Díky dostatečné separaci jednotlivých drátů vykazují tyto struktury zřetelnou anizotropii elektrických vlastností. Vzhledem k mechanizmu vzniku nanodrátů (stínový efekt) mohou být jejich parametry (šířka, tloušťka, míra separace) řízeny změnou podmínek při modifikaci polymeru, ale také v průběhu depozice kovu.



Obr. 3-28 FIB-SEM snímky Au nanodrátů o rozdílné tloušťce: (a) 20 nm, (b) 40 nm, (c) 60 nm..



Obr. 3-29 FIB-SEM snímky Au nanodrátů o tloušťce ca 20 nm napařováných pod úhled 70° nejprve zleva a pak zprava na PET modifikovaný laserem.

3.4.5 Kovové nanovrstvy pro senzory plynů, pesticidů, těžkých kovů, enantiomerů pro charakterizaci a detekci léčiv a senzory asociovaných nádorových buněk

Kovové nanovrstvy pro senzory plynů

Vodík, jako zdroj čisté a udržitelné energie, vzbuzuje rostoucí pozornost po celém světě. Vodík je bezbarvý a bez zápachu, je extrémně hořlavý a výbušný zejména ve směsi se vzduchem (spodní mez výbušnosti vodíku je 4 %). Proto je detekce nízkých koncentrací vodíku ve směsích plynů nezbytná pro snížení nebezpečí výbuchu způsobeného únikem vodíku při jeho výrobě, skladování, přepravě a použití. Moderní vodíkové senzory musí splňovat následující požadavky – musí mít rychlou odezvu i regeneraci, vysokou citlivost, vynikající selektivitu a nízké detekční limity.



Obr. 3-30 Schematické znázornění přípravy a reakce včetně designu vodíkového senzoru založeného na plazmonově aktivním povrch optického vlákna s deponovanou vrstvou Au a následně roubovanou sloučeninou IRMOF-20.

Dálková detekce vodíku, bez využití elektronických součástek nebo zvýšené teploty, je jedním z aktuálních témat vodíkové technologie a bezpečnosti. V naší práci [67] byl realizován senzor vodíku na bázi optických vláken s jedinečnými vlastnostmi. Navržený senzor (Obr. 3-30) je založen na pozlaceném optickém křemenném vláknu, což zajistí jeho plazmonovou odezvu. Na povrchu vlákna je chemicky navázána vrstva IRMOF-20 s vysokou selektivitou a afinitou k vodíku. To je struktura výhodná pro účinnou, selektivní a rychlou adsorpci vodíku na plazmonově aktivním povrchu optického vlákna pokrytého vrstvou Au jako účinný senzor vodíku (Obr. 3-31). Vytvoření vrstvy IRMOF-20 s dostatečnou tloušťkou zajišťuje excitaci plazmonu ve vzduchu. Vodík je účinně absorbován do MOF, což vede k posunu vlnové délky rezonance plazmonu a také zvýšení intenzity plazmonu v absorpčním pásmu. Jedinečné vlastnosti IRMOF-20 poskytují vysokou citlivost vůči vodíku ve vzduchu i v přítomnosti dalších plynů (CO₂, CO, NO₂). Navíc vykazuje rychlou odezvu/regeneraci, navrhovaný senzor výbornou reprodukovatelnost a stabilitu, minimální citlivost na kolísání teploty, detekuje vodík při pokojové nebo nižší teplotě. S přihlédnutím k běžnému provozu senzor je aktuální v oblasti dálkové detekce vodíku, navrhovaný systém řeší většinu aktuálních problémů s vodíkem z bezpečnostní a technologické oblasti. Navrhovaný design senzoru vodíku je alternativou (z hlediska jednoduchosti, nákladů a funkčnosti) ke stávajícím přístupům.



Obr. 3-31 SEM snímky povrchu vlákna s vrstvou Au (A) před a (B) po navázání vrstvy IRMOF-20.

Kovové nanovrstvy pro senzory

Diaryliodoniové soli jsou zdrojem arylových radikálů, které jsou vysoce reaktivní a jsou schopny modifikovat povrchové vlastnosti materiálů. Naše práce [68] se zabývá plazmonem indukovaným štěpením C-I vazby v di-[3,5-bis(trifluormethyl)fenyljodoniumtetrafluorborátu s tvorbou arylových radikálů a následnou modifikací povrchu Au na povrchu vlákna stimulovanou plazmonem (Obr. 3-32). Tyto reakce se vyskytují na rozhraní mezi roztokem soli a kovem. Tato reakce má řadu výhod, pokud jde o podmínky pro materiály a úspory energie. Jako plazmonické pozadí bylo použito optické vlákno s jádrem pokrytým Au vrstvou. Bylo prokázáno, že 3,5-bis(trifluormethyl)fenylové skupiny byly úspěšně naroubovány za podmínek průchodu laserového světla přes optické vlákno a při vhodné poloze plazmonového absorpčního pásu. Pozorovaný jev způsobil změnu vlastností optického vlákna, zejména hydrofobní, vodoodpudivé a antivegetativní povrchové vlastnosti. Pokud je nám známo, toto je první popsaná aktivace a tvorba radikálů ze jodoniové soli pomocí plazmonového štěpení. Tento postup poprvé využívá plazmonický fenomén jako účinný nástroj pro iniciaci jodoniové soli heterofázovou reakci a lze ji považovat za extrémně účinný přístup v případě povrchové aktivace a možnost připravit reaktivní místa pro další úpravu povrchu. Tento postup je velmi perspektivní při přípravě biosenzorů.



Obr. 3-32 Schéma experimentu a in situ měření SPR: A) excitace povrchové plazmonové rezonance na povrchu optického vlákna pokrytého Au; B) plasmonem asistovaná iniciace štěpení vazby C-I za vzniku 3,5-bis(trifluormethyl)fenylových radikálů a jejich naroubování na povrch Au; C) posun polohy rezonanční vlnové délky související s plazmonem díky roubování 3,5-bis(trifluormethyl)fenylu.

Kovové nanovrstvy pro senzory pesticidů

Pesticidy jsou základními sloučeninami moderního zemědělství. Globální trh s pesticidy od 40. let 19. století neustále roste. Podle odhadů však pouze 0,1 % z aplikovaných pesticidů zasáhnou "cílového škůdce". Protože pesticidy jsou kontaminanty ovoce a zeleniny, představují velké riziko pro člověka, volně žijící zvířata a životní prostředí.

V naší práci [69] byla navržena funkcionalizace Au vrstvy deponované na podložku (Obr. 3-33), která stimuluje povrchový plazmon-polariton (SPP). Byla připravena povrchová mřížka s Au-organickou strukturou (MOF-5) pro citlivý, selektivní a reprodukovatelný povrchově zesílený Ramanův rozptyl (SERS) pro detekci organofosfátových pesticidů. Homogenní distribuce intenzity plazmonu podél povrchu Au mřížky zajišťuje vysokou reprodukovatelnost SERS výsledků (odchylka maximální Ramanovy intenzity nepřesahuje 4 % podél vzorku). Povrchově asistovaný růst tenkého filmu MOF-5 byl proveden ve dvou krocích: (i) kovalentní roubování 4-karboxyfenylové skupiny a (ii) ponoření vzorků do matečné kapaliny MOF-5. Tento SERS čip se osvědčil jako analytická sonda pro detekci organofosfátových pesticidů s vysokou spolehlivostí a nízkým detekčním limitem - až 10⁻¹² mol·dm⁻³ (10⁻¹² M) Navíc byla prokázána selektivní detekce a rozpoznání několik relevantních organických kontaminantů (azobarviva, mykotoxiny a pesticidy, Obr. 3-34) ze simulované půdy. Všechna měření SERS byla provedena pomocí přenosného Ramanova spektrometru a lze je snadno rozšířit do podmínek přirozeného prostředí. Naše práce kombinuje vysokou afinitu organických kontaminantů na MOF-5 s vynikající plazmonovou excitací na povrchovém plazmon-polaritonu podporovanou Au strukturu a naznačuje možnost přípravy analytického SERS čipu.



Obr. 3-33 Schématické znázornění přípravy "tenkého" filmu MOF-5 na povrchu Au mřížky připravené laserem na polymerní vrstvě na skleněné podložce.



Obr. 3-34 Chemické vzorce analytů, které lze SERS Au-MOF5.

Kovové nanovrstvy pro senzory rtuti a dalších těžkých kovů

Ionty rtuti jsou považovány za jednu z nejnebezpečnějších znečišťujících látek v potravinách, vodě a dalších oblastech biosféry [70]. Mezi nejnebezpečnější účinky expozice Hg patří autismus a neurodegenerativní onemocnění, jako je demence a Alzheimerova choroba. Vysoká toxicita iontů Hg a jejich široká distribuce v životním prostředí vyžaduje přípravu expresních a spolehlivých senzorů stanovení stopových koncentrací iontů Hg v reálném čase.



Obr. 3-35 (i) Příprava zlaté mřížky roubované kyselinou merkaptojantarovou cestou ,,thiolynové" reakce, která je simulovaná slunečním světlem. (ii) znázornění záchytu iontů Hg²⁺ zlatou mřížkou roubovanou kyselinou merkaptojantarovou.

V naší práci [70] byla navržena struktura, která může, díky povrchově zesíleným Ramanovým rozptylem (SERS), detekovat jeden z nejnebezpečnějších iontů těžkých kovů, Hg²⁺. Schema navrženého senzoru je založen na kombinaci podpory povrchového plazmonu a polaritonu (SPP). Senzor je připraven jako zlatá mřížka s vysokou homogenitou odezvy a zesílením a specifická rozpoznávací vrstva na bázi kyseliny merkaptojantarové (MSA).

Nejprve bylo provedeno roubování Au diazoniovou skupinou (4-ethynylfenylová skupina) stimulované slunečním zářením (Obr. 3-35). Takto připravená struktura SERS poskytuje extrémně citlivou, selektivní a snadnou detekci Hg²⁺ s limitem detekce (LOD) 10^{-10} M (tj. 0,027 µg/l, Evropská unie povoluje koncentraci Hg²⁺ 10^{-2} mg/l ve vodě) a s vynikající selektivitou vůči jiným kovům. Tento SERS senzor je kompatibilní s přenosným SERS spektrofotometrem a nevyžaduje drahé vybavení, jako jsou statistické metody analýzy.

Nebezpečí, která souvisejí s přítomností těžkých kovů v životním prostředí, představují jeden z nejdůležitějších problémů bezpečnosti a zdravotní péče v současném ekosystému. Těžké kovy se mohou nakonec hromadit v lidském těle, a proto musí být prováděna jejich detekce jak v životním prostředí (potraviny, pitná voda atd.), tak v biologických vzorcích [71].



Obr. 3-36 SERS spektra Au mřížky roubované DTPA před a po namočení do roztoků iontů kovů: Co²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Ba²⁺, Hg²⁺

Obr. 3-37 Závislost posunu Ramanova signálu karbonylové skupiny DTPA na atomovém čísle kovových iontů (Co²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Ba²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺).

V této části je uvedena funkcionalizová struktura SERS na bázi povrchového plazmonového polaritonu pro detekci iontů těžkých kovů [71]. Homogenní rozložení intenzity plazmonu na uspořádané struktuře s vysokou afinitou navázané kyseliny diethylentriaminpentaoctové (DTPA) k iontům těžkých kovů. Tato struktura umožňuje efektivní zachycení iontů těžkých kovů a také jejich selektivní a citlivou detekci. Hodnota LOD byla zjištěna až do koncentrace iontů 10⁻¹⁴ M. Periodická struktura zlata byla

vytvořena modifikací povrchu polymeru excimerovým laserem a následnou depozicí Au. Molekuly DTPA byly kovalentně navázány na zlatý povrch tímto postupem: (i) roubování 4-aminofenylenových skupin pomocí diazoniové chemie a (ii) jejich acylace DTPA-anhydridem. Naroubované molekuly DTPA vykazovaly vysokou odezvu SERS v důsledku excitace SPP a zesílení na zlatém povrchu. Účinná chelatace iontů těžkých kovů molekulami DTPA z roztoku má za následek výrazné změny jejich SERS odezvy. Díky posunu polohy Ramanova píku karbonylové skupiny (Obr. 3-36) bylo zjištěno, že závisí na atomovém čísle těžkého kovu (Obr. 3-37). To umožňuje selektivní detekci iontu těžkého kovu i ve směsi několika kovů. Aplikovanou platformu SERS lze realizovat pomocí přenosného SERS spektrofotometru a vyžaduje minimální náklady na vybavení i dobu experimentu.

Kovové nanostruktury pro senzory léčiv v odpadních vodách

Vzhledem k současné aktivní spotřebě léků lidstvem znečišťují farmaceutické sloučeniny stále více životní prostředí. Představují vážné riziko pro ekologickou bezpečnost. Zejména široce používaná léčiva jsou běžně detekována v přirozeném vodním prostředí v koncentracích od nano- až mikrogramy na litr. Jejich špatná biologická rozložitelnost a vysoká biologická aktivita představuje vysoké riziko pro životní prostředí a ekosystémy. Detekce stopových množství ve vodě špatně rozpustných léčiv nebo příbuzných (bio)roztoků představuje velkou výzvou v °Chraně životního prostředí a klinické diagnostice. Tento úkol je však komplikovaný díky velmi nízké koncentraci léčiv, jejich složité matrici a složité trase putování léčiva "životním cyklem" [72].

V naší práci [73] představujeme alternativní postup pro detekci léčiv s nízkou rozpustností v rychlém on-line mikrofluidním režimu. Navrhovaný přístup je založen na vytvoření mikrofluidního čipu se dvěma vstupy pro analyzovaný vodný roztok léčiva a organické fáze. Aplikace a úspěšnost metody byla prokázána na detekci ibuprofenu (Ibu), jako modelového léčiva. Mikrofluidní čip byl také vybaven mikromixérem pro účinnou extrakci Ibu a tvorbu dichlormethanových kapek. SERS měření byla prováděna přímo v online mikrofluidním režimu. Jako SERS aktivní látky byly přidány do organické fáze lipofilní funkcionalizované zlaté, bohatě větvené, nanočástice (AuMs) (Obr. 3-38). Po mikrofluidní extrakcí byl Ibu zachycen funkcionalizovaným povrchem AuMs a rozpoznán on-line měřením SERS s detekčním limitem až 10⁻⁸ M. Navržený postup byl také testován na simulovaném znečištění vzorků vody s přídavkem anorganických solí nebo modelových bio-kontaminantů. I v tomto případě bylo rovněž dosaženo úspěšné detekce Ibu s podobným rozlišením a přesností. Za hlavní výhody navrhovaného postupu lze považovat jeho jednoduchost. Tento postup detekce Ibu vykazuje vysokou spolehlivost, není nutná předběžná úprava vzorku a jsou dosahovány velmi nízké detekční limity. Postup je vhodný pro analýzu "venkovní", např. odpadní vody.



Obr. 3-38 Schématické znázornění povrchového roubování AuMs (modifikace diazoniovou solí) a poté pomocí pomocí Ph-C₁₆H₃₃ pro zvýšení jejich stability v dichlormethanu.



Obr. 3-39 (A) a (B) TEM snímky AuM před a po roubování s Ph-C₁₆H₃₃.

Kovové nanovrstvy pro senzory enantiomerů v léčivech

Chirální rozlišení se stala jednou z nejčastějších studovaných analytických metod při stereoselektivní kontrole a validaci léčiv. Řada léčiv a bioaktivních sloučenin existují v chirální formě, ale pouze aktivní enantiomer chirálního léčiva by měl být podáván uživateli. Z tohoto důvodu má rozpoznávání enantiomerů zásadní význam jak v procesu vývoje léku, tak i při kontrole jeho kvality.

V této části je popsána příprava senzoru se dvěma režimy pro studium chirálních sloučenin. Je založen na stanovení smáčivosti přenosného senzoru s využitím mobilního telefonu s využitím povrchově zesílené Ramanovské spektroskopie (SERS) [74]. Plazmonově aktivní povrch pravidelné zlaté mřížky byl kovalentně roubován chirálními rozpoznávacími skupinami, L- nebo D-enantiomery kyseliny vinné, (Obr. 3-40, Obr. 3-41). To umožňuje stereoselektivní rozlišení chirálních aminů. Chirální snímání aminů zahrnuje dva způsoby analýzy, která se provádí následně na povrchu čipu pomocí mobilního telefonu vybaveného fotoaparátem (s vyvinutou aplikací Dropangle) a přenosného Ramanova spektrofotometru. Nejprve se sledují změny smáčivosti způsobené enantioselektivním zachycením chirálních aminů, která je analyzována prostřednictvím naší aplikace pro mobilní telefony. To umožňuje detekci optické konfigurace a koncentrace enantiomerů

s řádovou přesností. Za druhé se provádí měření SERS na stejném čipu, které poskytuje informace o chemické struktuře zachycených aminů a umožňuje výpočet přítomnosti enantiomeru s velkou přesností. Použitelnost tohoto senzoru-čipu je demonstrována na řadě chirálních aminů (např. tyrosinu, cysteinu, dopaminu (DOPA) a dextrometorfanu) v analytických roztocích a v komerčně dostupném léčivu obsahujícím L-DOPA (lék na Parkinsonovu chorobu). Bylo ukázáno [74], že čipy by se mohly regenerovat a mohly by být používány po dobu nejméně pěti cyklů.

166



Obr. 3-40 Schéma přípravy senzoru na bázi podložky potažené polymerní vrstvou a deponované Au. Poté byla na tuto mřížku "přes" tosilát naroubována kyselina L- nebo D-vinná (L- or D-tartaric acid).



Obr. 3-41 *AFM snímky (morfologie) zlaté mřížky, modifikované ADT-NH*₂ *a poté roubované kyselinou L- a D-vinnou (L- or D-tartaric acid).*

Kovové nanovrstvy pro senzory asociovaných nádorových buněk

Rakovina je celosvětově jedním z nejzávažnějších onemocnění lidské populace. Její včasná diagnostika může zabránit předčasným úmrtím, která souvisejí s touto nemocí. Různé imunoanalytické techniky v kombinaci s moderními hmotnostními nebo spektrálními spektroskopiemi jsou běžné techniky pro diagnostiku rakoviny prostřednictvím detekce proteinových biomarkerů specifických pro rakovinu. Nicméně všechny tyto techniky jsou časově náročné a/nebo vyžadují drahé, sofistikované vybavení. Nedávno se ukázalo, že alternativní neinvazivní využití Ramanovy spektroskopie může být použito jako vynikající technika k rozpoznání nádorové onemocnění, zejména v časných stádiích [75]. Zejména se jedná o rakovinu děložního čípku, leukémii, neuroblastom a ganglioneurom, které byly úspěšně identifikovány pomocí Ramanovy techniky, případně v kombinaci s jinými přístupy [76].



Obr. 3-42 Schématické znázornění experimentálního postupu: příprava senzoru (podložka, modifikovaný polymer, deponované Au), jeho roubování kyselinou listovou (FA), interakce senzoru se zdravými (normal cells) nebo asociovanými nádorovými (tumor cells) fibroblasty, analýza senzoru Ramanovskou spektroskopií.

V současné době se předpokládá, že funkcionalizace nanostrukturovaného povrchu, která stimuluje tvorbu plazmonů, je perspektivní nástroj pro sledování nádorových buněk ve velmi nízkých koncentracích. V této naší studii [77] byl aplikován SERS na Au mřížce podporované plazmonem na povrchu, která byla funkcionalizována kyselinou listovou (FA) (Obr. 3-42). Byla studována možnost, že výše popsaná struktura bude schopna pomocí SERS prokázat vedle sebe přítomnost zdravých (normálních) fibroblastů a fibroblastů s melanomem (tzv. asociovaných nádorových buněk). Různé buňky vyžadují použití různých kultivačních médií a i přesto jsme byli schopni detekovat reprodukovatelné rozdíly spojené s melanomem vs. normální zdravé fibroblasty. Bylo prokázáno, že homogenní

distribuce energie plazmonu podél povrchu mřížky poskytuje vynikající SERS reprodukovatelnost signálu. Zvýšenou afinitu (bio)molekul k substrátu SERS zajišťuje kovalentně naroubovaná kyselina listová na Au mřížce. Zdravé fibroblasty byly kultivovány in vitro v kultivačním médiu a linie spojené s nádorem byly shromážděny a poté analyzovány pomocí připraveného substrátu SERS. Identifikace jednotlivých maxim Ramanova spektra a porovnáním jejich relativních intenzit bylo ukázáno (Obr. 3-43), že tento SERS senzor dokáže přímo rozpoznávat buňky spojené s melanomem od zdravých bez nutnosti dalšího statistického spektrálního vyhodnocování. Bylo ukázáno, že připravený senzor poskytoval stabilní signál SERS po dobu 90 dnů bez ztráty citlivosti.



Obr. 3-43 Ramanova SERS spektra - hodnoty intenzity vybraných maxim s největšími rozlišitelnými rozdíly mezi normálními "zdravými" (zelené body) a melanomovými "nádorovými" (červené body) fibroblasty.

3.4.6 Kovové nanovrstvy jako fotokatalyzátory chemických reakcí - štěpení vody sluncem

Světlem indukované štěpení vody pro výrobu vodíku je udržitelná cesta k realizaci ekologicky šetrné a obnovitelné přeměny energie. Fotokatalytické heterosystémy používané pro štěpení vody podporují účinnou separaci elektronů a děr uvnitř katalyzátoru včetně poloreakce tvorby kyslíku nebo vodíku. Rozhodující faktorem při štěpení vody je příprava heterostruktur s vysokou účinností přeměny sluneční energie pokrývající všechny části slunečního spektra.

V této práci [78] byla úspěšně připravena unikátní 2D heterostruktura Au/Pt-MI-101(Cr) pro vysoce účinné štěpení vody indukované pouze NIR světlem za produkce H₂ (Obr. 3-44). Tato navržená struktura umožňuje přeměnit vodu nebo mořskou vodu na H₂ při rychlosti 193,5 µmol/h/cm² při ozařování NIR částí slunečního spektra. Připravená 2D heterostruktura zahrnuje periodickou mřížku Au jako zdroj horkých elektronů indukovaných plazmonem a vrstvu Pt-MIL-100(Cr) jako zdroj katalytických míst (Obr. 3-45). Vrstva MIL-101(Cr) dále zavádí hydrofobní vlastnosti, čímž struktura zlepšuje funkčnost. Kontrolní experimenty ukazují, že štěpení vody probíhá jak na Pt, tak na MIL-101(Cr) strukturách pod ozářením NIR světlem, což souvisí s aktivací plazmonů na povrchu struktury. Byla navržena a připravena struktura díky kovalentnímu roubování MOF. Vrstva MOF byla prokázána v těsné blízkosti vrstev Au a Pt, což má významný vliv na efektivitu produkce H₂. Podložka má takovou konstrukci, aby byla flexibilní a její ohyb nevedl ke ztrátě účinnosti. Navržený materiál je technologicky "robustní". Dále struktura vykazuje vynikající stabilitu a i po 20 hod neztrácí účinnosti při štěpení vody.



Obr. 3-44 Schématické znázornění přípravy mřížky Au/Pt-MIL-101(Cr) na povrchu modifikovaného polymeru, který byl deponován Au a Pt a potom na něho byla roubována mřížka MIL-101 "přes" Cr. Na této mřížce dochází po expozici slunečním světlem ke štěpení vody (v tomto případě i "mořské").

Oxid titaničitý je běžně považován za účinný katalyzátor pro fotoelektrochemické štěpení vody. Jeho předností je nízká cena, vysoká aktivita, účinnost a perfektní stabilita. Široký "bandgap" TiO₂ však brání využití pro viditelné a blízké infračervené fotony při fotoelektrochemickém procesu. Fotosenzitivní TiO₂ jako plazmon-aktivní nanostruktura byl navržen jako způsob řešení tohoto problému (Obr. 3-46). V naší práci [79] jsme studovali fotosenzibilizaci TiO₂ na bázi plazmonu s použitím zlaté mřížky pokryté homogenní vrstvou TiO₂. Vrstva TiO₂ byla nanesená metodou ALD a zcela pokrývá Au povrch (Obr. 3-45). Zlatá mřížka podporuje excitaci a šíření povrchové plazmonové

polaritonové vlny (SPP), která je zodpovědná za aktivaci TiO₂ (na rozdíl od běžné lokalizované plazmonové rezonance homogenní vrstvou TiO₂. Vrstva TiO₂ byla nanesená metodou ALD a zcela pokrývá Au povrch (Obr. 3-47). Zlatá mřížka podporuje excitaci a šíření povrchové plazmonové polaritonové vlny (SPP), která je zodpovědná za aktivaci TiO₂ (na rozdíl od běžné lokalizované plazmonové rezonance používané pro aktivaci TiO₂). Pro optimalizaci současného návrhu struktury byl studován vliv tloušťky vrstvy TiO₂, parametry ozáření a prostorová distribuce energie plazmonových vln s ohledem na mechanismus aktivace TiO₂. Optimální tloušťka TiO₂ byla 10 nm odpovídající významnému posunu SPP zesíleného EF směrem k TiO₂. Byl studován i vliv ozáření při různých vlnových délkách. Získané výsledky prokázaly, že navrženou strukturu lze použít pro efektivní fotoelektro-chemické štěpení vody a produkci vodíku při ozařování NIR fotony o vlnové délce 700-1000 nm. Bylo také ověřeno, že pro určitou tloušťku vrstvy TiO₂ je aktivace katalytické aktivity způsobena elektrickým plazmonovým polem, které je koncentrováno na rozhraní elektrolyt/katalyzátor.



Obr. 3-45 Schématické znázornění přípravy mřížky Au/Pt-MIL-101(Cr) na povrchu modifikovaného polymeru, který byl deponován Au a Pt a potom na něho byla roubována mřížka MIL-101 "přes" Cr. Na této mřížce dochází po expozici slunečním světlem ke štěpení vody (v tomto případě i "mořské").



Obr. 3-46 Schématické znázornění přípravy vzorku: vzorování povrchu polymeru excimerovým laserem, depozice tenkého Au filmu na periodickou mřížku a následné pokrytí Au tenkou vrstvou TiO₂ metodou ALD.

Globální oteplování, znečištění ovzduší, energetická a materiálová krize vyžadují implementaci komplexních řešení založených na obnovitelných zdrojích energie a dostupnosti materiálů. Sluneční světlo je považováno za nejslibnější zdroj energie, pro výrobu paliv, která mohou zajistit energeticky neutrální a ekologicky bezpečnou budoucnost. Sluneční záření je schopno štěpit vodu bez dalších energetických vstupů, tzn. jedná se o nejnadějnější technologii pro výrobu "bezuhlíkového" vodíku jako paliva.



*Obr. 3-47 AFM skeny morfologie povrchu Au mřížky a Au mřížky pokryté vrstvou TiO*² *metodou ALD (5 a 200 cyklů, což odpovídá 10 nm tloušťce TiO*²).



Obr. 3-48 Schéma přípravy vzorku: podle Z-schématu vytvořený polovodič WO3-CdS je deponován na plazmon aktivní povrch (SPR) s Au mřížkou. Tato struktura je schopna širokospektrálním světlem vy-volat štěpení vody na vodík a kyslík.



Obr. 3-49 Množství vodíku a kyslíku produkované štěpením vody jejím osvětlením na Au/WO3-CdS při různých vlnových délkách světla po dobu 12 hod.

V naší práci [80] byl navržen pokročilý design plazmonem (světlem) aktivovaného polovodičového katalyzátoru na bázi Z-schématu pro efektivní štěpení vody na vodík

a kyslík (Obr. 3-48). Tato reakce nepotřebuje další činidla a využívá fotonů s delší vlnovou délkou světla (blízké NIR). Jako Z-schématický katalyzátor byl použit polovodič WO₃ s kvantovými tečkami CdS. Na něm docházelo ke štěpení i při osvětlení kratšími vlnovými délkami. Jako plazmonová podložka sloužila Au mřížka na polymerní modifikované podložce. Mřížka je schopná plazmonové povrchové excitace polaritonu při NIR osvětlení. Účinnost této struktury byla testována pomocí fotoelektrochemické, a pouze světlem indukovaného, štěpení vody. Bylo ukázáno, že díky tvorbě plazmonu lze pro štěpení vody využít i fotonů s nízkou energií (Obr. 3-49).

Množství vodíku produkovaného světlem se synergicky zvýšilo pod "zdvojenými" vlnovými délkami (společné využití Z-schématu a excitace plazmonu) nebo ozářením při širokém světelném spektru. Tady je ukázán efektivní způsob, jak zvýšit účinnost Z-schématu pro štěpení vody s využitím sluneční energie v celém jejím energetickém spektru. Tento přístup se jeví jako velmi perspektivní produkce vodíku z vody.

3.4.7 Vliv kovových nanostruktur na adhezi a proliferaci buněk a bakterií na podložce

Vliv kovových nanostruktur na adhezi a proliferaci buněk

Pro aplikaci materiálů v lidském těle je žádoucí, aby nezvyšovaly toxicitu a nezpůsobovaly negativní reakce organismu. Užitečnost biomateriálů závisí zejména na reakci lidského těla na implantát. Podle toho se také sleduje jejich biokompatibilita, která je definována jako schopnost materiálu interagovat s biologickým systémem a nevyvolat nežádoucí reakci organismu. Biokompatibilita závisí, vedle složení materiálu, především na potenciální cytotoxicitě v případě použití kovových, polymerních či keramických sloučenin. Dále závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech, jako jsou např. pevnost a tuhost a na povrchových vlastnostech, jako jsou drsnost a morfologie povrchu, smáčivost, elektrický náboj a vodivost a také odolnost proti opotřebení. Faktory určující biokompatibilitu materiálu jsou především jeho povrchové vlastnosti a odolnost vůči degradaci v místě aplikace.

Biomateriály mohou být definovány jako materiály, které přicházejí do kontaktu s biologickým prostředím (in vitro nebo in vivo) bez ohledu na jejich původ. Lze je rozdělit podle jejich interakce s buňkami nebo s okolní tkání do tří generací. Tyto generace by neměly být interpretovány jako chronologické, ale koncepční, protože každá generace představuje vývoj požadavků a vlastností materiálů. Všechny dosud vyvinuté generace biomateriálů nacházejí svá uplatnění. Vzhledem k jejich umístění ve tkáni a také s ohledem na věk a fyzickou zátěž pacienta, se liší i způsob výroby, materiál a jeho náročnost na funkci a především na výdrž implantátu v lidském těle [81]. Jedním z testovaných materiálů byla např. polyethylenová folie (PE) ozářena inertním Ar plazmatem [82]. Na *Obr. 3-50* je schématicky naznačeno, jak se na reaktivní místa na povrchu polymeru (zejména na radikály), vzniklá expozicí (např. plazmatem, UV zářením, apod.) navázal dithiol a na volnou thiolovou skupinu poté Au nanočástice. Na modifikované vzorky PE byly nasazeny

myší buňky vaskulárního hladkého svalstva (VSMC) nebo myší fibroblasty NIH 3T3. Byla studována jejich adheze a proliferace na povrchu folie (Obr. 3-51). Výsledky experimentů lze shrnout následovně. Úprava PE v plazmatickém výboji vede k dramatickým změnám morfologie povrchu a jeho drsnosti. K dalším morfologickým změnám a poklesu drsnosti povrchu dochází po vystavení vzorku vodě (vodné prostředí je nutné při nasazování buněk na vzorky), které vede k leptání a odstranění krátkých polymerních řetězců vzniklých degradací polymeru v plazmatu. Při interakci plazmatem aktivovaného PE s nanočásticemi Au dochází k naroubování těchto nanočástic na povrch materiálu, což se projevuje zvýšením jeho smáčivosti a změnami jeho morfologie a drsnosti. Nanočástice Au se nacházejí nejen na povrchu materiálu, ale i uvnitř, v povrchové vrstvě ca 100 nm silné. Plazmatická úprava polymeru a zejména přítomnost nanočástic Au měla pozitivní vliv na adhezi, proliferační aktivitu a homogenitu distribuce VSMC na povrchu materiálu. Pozitivní efekt plazmatické modifikace na adhezi NIH 3T3 fibroblastů byl ještě výraznější, ačkoli jejich následná proliferace byla stimulována jen mírně. Lze konstatovat, že modifikace PE plazmatem a následným roubováním Au nanočástic výrazně zvyšuje atraktivitu tohoto polymeru pro kolonizaci buňkami - fibroblasty VSMC a NIH 3T3.



Obr. 3-50 Schéma povrchové modifikace polymeru (plazma, laser, UV záření. Vznikají radikály, dvojné vazby a kyslíkaté skupiny. Na tato reaktivní místa se navážou (grafting) např. dithioly. Poté dochází k chemické reakci deponovaného Au s -SH skupinou a buňky na pokovený povrch lépe adherují a proliferují.

Povrchovou cytokompatibilitu (biokompatibilitu) materiálu ovlivňuje jak velikost použitých kovových nanočástic a nanostruktur, tak i metoda jejich přípravy. Zlaté nanočástice mohou být připraveny ve formě koloidních roztoků z citrátů nebo mohou být připraveny depozicí do vhodných roztoků např. naprašováním do polyethylenglykolu [83]. Takto připravené nanočástice byly deponovány na plazmaticky upravený povrch biopolymeru polyhydroxybutyrátu obsahující 8% polyhydroxyvalerátu. Tato úprava vedla ke snížení smáčivosti povrchu a mírnému poklesu koncentrace kyslíku v povrchové vrstvě v porovnání s nemodifikovaným polymerem. Navázání Au z roztoku citrátu (AuNS) mělo velmi příznivý vliv na cytokompatibilitu vzorků, vedlo k výraznému zvýšení množství adherovaných i proliferovaných buněk, které byly homogenně rozprostřeny po povrchu substrátu (Obr. 3-52). Použití AuNS vedlo k zvýšení životaschopnosti buněk. Navázání AuNS z roztoku PEG mělo také pozitivní vliv na adhezi buněk, avšak na následnou proliferaci pozitivní účinek potvrzen nebyl. Přítomnost PEG v roubovacím roztoku měla na proliferaci spíše negativní vliv a vedla ke snížení počtu buněk proliferujících na takto upravených vzorcích. Podle očekávání lze říci, že na cytokompatibilitu substrátu má zásadní vliv i složení roztoku, ze kterého jsou Au nanočástice roubovány.



Obr. 3-51 Fotografie buněk hladkého svalstva po adhezi (1. den od nasazení) a po růstu - proliferaci (5. den) na původním PE (PE), PE modifikovaném 150 s plazmatem (PE/plasma) a následně roubovaném Au nanočásticemi (PE/plasma/Au).



Obr. 3-52 Fotografie NIH 3T3 buněk adherovaných (6 hod po nasazení) a proliferovaných (72 hod) na polyhydroxybutyrátu s 8 % polyhydroxyvalerátu modifikovaném plazmatem (doba modifikace 50 nebo 480 s) s následně navázanými Au nanočásticemi z roztoku citrátu (AuNS) nebo PEG (AuNS+PEG).

Vliv kovových nanostruktur na podložce na růst bakterií

Pokrok ve výrobních a zpracovatelských technologiích polymerů se projevil v široké škále lékařských a farmaceutických aplikací. Tyto aplikace zahrnují umělé krevní cévy, ortopedické implantáty, chirurgické nástroje, krytí ran a nosiče léčiv. Protože většina těchto aplikací zahrnuje kontakt s tělem, polymery musí mít vysoce přizpůsobené povrchové a chemické vlastnosti. Tyto vlastnosti hrají také významnou roli při zajišťování správné funkce zdravotnického prostředku a jeho zavedení nesmí vést k zánětu nebo bakteriální infekci. Tato infekce má mnoho důvodů, např. od jednoduchého vložení cizího materiálu až po nedostatečnou sterilizaci nebo špatné skladování zdravotnického prostředku. K prevenci bakteriální infekce lze použít různé techniky povrchové modifikace. Tyto zahrnují impregnaci léčivem, přidání antibakteriálního činidla během polymerace nebo aplikaci antiadhezivních/antibakteriálních povlaků. Obecně platí, že kovové nanostruktury "umístěné" na povrchu materiálu jsou velmi perspektivní antibakteriální povlaky (Obr. 3-53).



Obr. 3-53 Fotografie gram-negativní bakterie E. coli zdravé (vlevo, její velikost ca 2 μm) a po její interakci s nanočásticemi kovu usmrcené (vpravo).

Např. stříbro je schopno tvořit Ag⁺ ionty, které jsou silně antibakteriální. Jak bylo popsáno dříve, vhodnou technikou pro přípravu strukturovaného povrchu polymerů je laserové texturování povrchu (LST), na který se potom ukotví vhodná kovová nanostruktura [84]. Začlenění nanočástic stříbra (AgNP) do povrchové struktury polymeru je jedním ze způsobů, jak připravit antibakteriální povrchy. Tato studie [85] se zaměřuje na přípravu povrchu antibakteriálního polymeru roubováním polyethylentereftalátu (PET) Ag nanočásticemi (AgNP), které se liší způsobem přípravy. AgNP disperze byly syntetizovány pomocí chemické (AgNPCH), elektrochemické (AgNPE) a fyzikální (AgNPP) metody. AgNP byly naroubovány na plazmatem povrchově modifikovaný polyethylentereftalát (PET) za použití dithiolové mezivrstvy, protože Ag velice dobře reaguje s thiolovými skupinámy. Úspěšnost naroubování Ag a homogenita pokrytí povrchu vzorku byla potvrzena skenovací elektronovou mikroskopií s EDS detektorem (Obr. 3-54).

Na připravených vzorcích byly provedeny antibakteriální testy s použitím kolonií gram negativních *Escherichia coli* (*E. coli*) a gram pozitivních bakterií *Staphylococcus epidermidis* (*S. epidermidis*) (Obr. 3-55). Připravené AgNPE byly nejmenší a jejich množství naroubované na povrch PET bylo nejvyšší. Nejvyšší antibakteriální aktivita (u obou kmenů) se ukázala na PET roubovaném s AgNPP, protože v tomto případě bylo detekováno největší množství NP v naroubované vrstvě na povrchu PET (Obr. 3-56).



Obr. 3-54 Obrázky kultivačních misek s bakteriálními koloniemi E. coli - snímky kontrolního testu (CTRL) a bakterií vystavených chemicky (AgNPCH), elektrochemicky (AgNPE) a fyzikálně (AgNPP) připraném AgNP naroubované na PET.



Obr. 3-55 Mapy elementární distribuce stříbra na plazmaticky modifikovaném PET a poté roubovaném dithiolem (PET/120/BPD) a následně chemicky (AgNPCH), elektrochemicky (AgNPE) a fyzikálně (AgNPP) připravenými Ag NP stanovené pomocí SEM-EDS analýzy.

Metalizace povrchu polymeru může vést ke vnitřnímu napětí, které vzniká mezi polymerem a vrstvou kovu a povrchu substrátem. Další stres může být způsoben vnějšími podmínkami, např. změnou teploty, okolní vlhkostí, vnějším zatížením nebo oxidací. Překročení kritického napětí pak může vést k deformaci povrchu a tvorbě vrásek. Hodnota kritického napětí závisí na poměru Youngova modulu pružnosti kovové vrstvy polymerního substrátu. Tento poměr je velmi nízký pro systém polymer-kov. Kritické napětí je nízké, a proto je velmi snadné vytvoření vrásčité kovové povrchové struktury [86].



Obr. 3-56 Počet CPU na vzorcích PET z antibakteriálního testu proti E. coli a S. epidermidis. Vzorky byly testovány po každé fázi přípravy: původní PET, plazmatem ošetřený PET (120 s), po roubování s BPD (PET/120/BPD) a poté roubovaný chemicky (AgNPCH), elektrochemicky (AgNPE) a fyzikálně (AgNPP) syntetizované AgNP.

V této experimentální práci [87] jsme se zaměřili na přípravu a charakterizaci kyseliny poly-L-mléčné (PLLA) pokryté kovovými vrstvami, které vykazují antibakteriální vlastnosti (Obr. 3-57). Tenké dvojvrstvy titanu a zlata o různých tloušťkách byly naneseny na PLLA metodou katodového naprašování. Tepelné namáhání PLLA (pod teplotou skelného přechodu, Tg) s tenkými kovovými vrstvami (Au/Ti, Ti/Au) na povrchu polymeru vedlo k vytvoření vrásčité struktury. To bylo způsobeno uvolněním stresu, který byl přítomný uvnitř polymerního filmu během zahřívání. K uvolnění napětí v polymeru došlo již během naprašování a to pravděpodobně kvůli vysoké energii titanu. Byla studována povrchová morfologie připravených kompozitů. Bylo zjištěno, že určité kombinace nanovrstev Au a Ti v kombinaci s tepelným zpracováním vedou ke vzniku jedinečné vrásčité struktury na povrchu vzorků (Obr. 3-58). V naší práci [87] jsme navrhli velmi jednoduchou techniku, kterou lze ve velkém měřítku modifikovat povrch vzorku. Rozměry vrásek lze snadno ovlivňovat typem a tloušťkou vrstvy nanesených kovů. Antibakteriální vlastnosti (Obr. 3-57) vybraných vzorků byly studovány na gram negativních bakterií kmene E. coli. Vybraná kombinace Au, Ti a tepelného namáhání vedla na povrchu vzorku k vytvoření nanovláknitého s vynikajícími vzoru antibakteriálními vlastnostmi. Antibakteriální účinek se výrazně zvýšil s růstem množství (tloušťkou vrstvy) Ti na povrchu. Baktericidní vlastnosti byly vyvolány zejména tvorbou TiO₂ na povrchu PLLA modifikovaného kovovými vrstvami a následně namáhanému za zvýšené teploty. Obr. 3-58 ukazuje morfologie testovaných připravených vzorků pokovéných PLLA folií.





Obr. 3-57 Počet jednotek tvořících kolonie (CFU) gramnegativních bakterií E. coli inkubovaných na PLLA s Ti a Au vrstvami o různých tloušťkách. Bakteriální suspenze byla (A) 2 hod a (B) 24 hod v kontaktu se vzorky. Modrý sloupec představuje CFU bakterií kontrolním substrátu, oranžový sloupec představuje CFU bakterií na PLLA bez kovu (pristine), šedé a žluté sloupce CFU bakterií inkubovaných na povrchu PLLA s Ti a Au vrstvou o různých tloušťkách.

Stříbro je jedním ze vzácných kovů, který je svázán s lidskou činností již přes 6000 let. V současné době prochází nanostrukturované stříbro intenzivním výzkumem a vznikají nové materiály aplikovatelné v medicíně. Dominance nanostrukturovaného Ag v biologických aplikacích souvisí s jeho pozoruhodnými fyzikálními, chemickými a antibakteriálními vlastnostmi. Antibakteriální aktivita nanostrukturovaného stříbra vykazuje nízkou míru bakteriální rezistence v porovnání s konvenčními antibiotiky, což ho činí unikátním materiálem
pro úpravu polymerních zdravotnických prostředků (např. katetry, dýchací trubice, stenty a protézy). Bakterie často vykazují vůči konvenčním antibiotikům rezistenci, což může vést k těžkým infekcím získaným v nemocnici (nozokomiálním infekcím), které jsou obtížně léčitelné. Nahrazením antibiotik při ošetřování povrchů zdravotnických prostředků nanostrukturovaným Ag může být tento problém účinně překonán [88].



Obr. 3-58 AFM snímky zahřátých vzorků PLLA o velikosti 10x10 μm², na které byly deponovány: (a) Ti a Au vrstvy o tloušťce 20 nm a 10 nm; (b) Ti a Au vrstvy 10 nm a 40 nm, v daném pořadí; (c) Ti a Au vrstvy 5 a 45 nm, resp.



Obr. 3-59 Bakteriální buňka vystavená účinku stříbrných iontů.

Mechanismus antibakteriálního účinku nanostrukturovaného Ag zatím nebyl zcela objasněn. Bylo však zjištěno, že se sestává ze dvou synergicky působících procesů: tj. přímého kontaktu bakteriální buňky s kovovým Ag a uvolnění Ag⁺ iontů do okolního média a jeho následné interakce s buňkou, přičemž záleží na konkrétním případu, který z těchto procesů převládne. V přímém účinku hrají hlavní úlohu morfologie, drsnost a hydrofilicita/hydrofobicita povrchu materiálu a přitom každý z těchto parametrů ovlivňuje gramnegativní a grampozitivní bakteriální kmeny rozdílně. Stříbrné ionty interagují se čtyřmi hlavními komponentami bakteriální buňky (Obr. 3-59): buněčnou stěnou, plazmatickou membránou, bakteriální DNA a proteiny (tj. specifickými enzymy podílejícími se na životně důležitých buněčných procesech, jako je transportní řetězec elektronů).

Kovové nanovrstvy mohou být připraveny mnoha různými metodami. Jednou z klasifikací metod je jejich rozdělení na chemické a fyzikální. Chemické metody fungují na základě specifické chemické reakce. Ta může být založena na elektrické separaci iontů, např. galvanické pokovování a anodizace, nebo na tepelných efektech a růstu teploty při depozici z páry. Ve všech případech je však k získání nanovrstev chemická reakce nutná. Oproti tomu fyzikální metody zahrnují depoziční techniky založené na odpaření nebo vypuzení materiálu ze zdroje. Jedná se např. o naprašování a vakuové napařování [88]. Kovové nanoostrůvky na polymerních površích mohou být jednoduše připraveny postdepoziční nízkoteplotní transformací nanovrstev (schéma přípravy viz Obr. 3-60), protože nanomateriály vykazují odlišné vlastnosti než materiály objemové. To je způsobeno zejména větším podílem povrchových atomů vzhledem k jejich celkovému počtu a výraznějším vlivem kvantových efektů na výsledné fyzikální, optické a elektrické vlastnosti. Jednou z fyzikálních vlastností, která je těmito jevy ovlivněna, je teplota tání kovových nanostrůvků nízkoteplotním namáháním tímto umožněna.



Obr. 3-60 Schéma tvorby kovových nanoostrůvků teplotním namáháním nanovrstev: A) polymerní substrát, B) povrch polymeru deponovaný kovovou vrstvou a C) kovové nanoostrůvky na povrchu polymer.

182

Nanovrstvy jsou definovány jako tenké vrstvy o tloušťce od 1 do 100 nm [88]. V současnosti zaujímají Ag nanovrstvy postavení méně nákladných materiálů používaných v širokém spektru oblastí, zejména v medicínské technologii, kde přináší prospěch jejich výborný antibakteriální účinek. Ke zvýšení funkčnosti polymerních materiálů lze efektivně využít tenké stříbrné vrstvy. Existuje ale také možnost dále zvýšit specifický povrch a drsnost a tím pádem i antibakteriální účinky již připravených vrstev jejich nízkoteplotní transformací na nanoostrůvky (viz výše), které řadíme mezi 0D nanostruktury (všechny tři rozměry jsou v nanoměřítku). Takto lze připravit nanoostrůvky různých tvarů a velikostí, přičemž záleží na parametrech procesu, jako jsou materiál substrátu, tloušťka vrstvy, teplota a doba transformace. Na Obr. 3-61 je patrná morfologie povrchu původních Ag vrstev deponovaných na poly(imidu) a z nich vytvořených nanoostrůvků nízkoteplotním



Obr. 3-61 2D a 3D snímky povrchu vzorků poly(imidu) deponovaného Ag: A) ihned po depozici (Ag nanovrstva o tloušťce 15 nm) a B) po nízkoteplotním namáhání při 250 °C po dobu 1 h (Ag nanoostrůvky) pořízené mikroskopem atomárních sil, R_a = střední drsnost povrchu.

Přírodní vzory a struktury jsou inspirací pro vědce různého technologického záměření k vytváření umělých produktů (z různých materiálů) s podobnými vlastnostmi, jako mají v přírodě se vyskytující produkty [91]. Jedním z takových vzorů je přirozeně se vyskytující struktura typu "včelích pláství" (honeycomb-like pattern - HCP) [92]. Povrchy substrátů s tímto vzorem se skládají z tisíců vzájemně propojených hexagonálně tvarovaných buněk, které vytvářejí účinnou strukturu s velkým povrchem. HCP díky svým vynikajícím vlastnostem (např. strukturní a mechanická pevnost, nízká hustota a poréznost) našly

uplatnění v několika oblastech, např. architektur, chemického inženýrství, strojírenství a biomedicíny. Struktury podobné HCP byly také široce používány jako nosiče v tkáňovém inženýrství [92]. Nosiče, které se používají hlavně ve tkáňovém inženýrství, by se měly podobovat svou morfologií extracelulární matrix (ECM) a tak by byla zajištěna kompatibilita s živými organismy a s trojrozměrnou (3D) strukturou. ECM poskytuje přirozené prostředí pro kultivované buňky, zlepšuje jejich adhezi, proliferaci a diferenciaci [93]. Povrchová morfologie a porézní povaha struktur podobných HCP z nich činí nenahraditelné substráty, které jsou užitečné pro buněčnou diferenciaci a proliferaci a vytváření funkčních a °Chranných míst pro adhezi biomolekul a růstových faktorů a produkci specifických oblastí pro podávání léčiv. Vhodnou alternativou k nosičům pro různé 3D buněčné kultury se jeví struktury podobné HCP díky jejich geometrické pravidelnosti, které mohou poskytovat mechanické a biochemické "výhody" v ECM obdobné jako v živých organismech [93, 94].



Obr. 3-62 Povrchové morfologie připravených substrátů: (A) struktura včelí plástve (HCP) plazmatem modifikovaného fluorovaného ethylen-propylenu (FEP); (B) HCP struktura se zabudovaným polyethyl-englykolem (PEG) s naprašovanými Ag nanočásticemi; (C,D) HCP struktury s Ag nanočásticemi naprašovanými po dobu 150 a 500 s. Studovaná plocha měla rozměry 10×10 μm². R_a představuje průměrnou drsnost v nm.

V této části byla studována [94] příprava a charakterizace struktur se tzv. vzorem "včelích pláství" (HCP) vytvořeným metodou separace fází za použití roztoku směsi chloroformu a methanolu s acetátem celulózy. Fluorovaný etylen-propylen modifikovaný plazmatickým výbojem byl použit jako vhodný substrát pro následnou tvorbu struktur HCP. HCP byly dále modifikovány pomocí naprašování Ag nanočástic (diskontinuální Ag nanočástice) nebo

184

přidáním Ag nanočástice v PEG do roztoku acetátu celulózy. Povrchová morfologie takto připraveného substrátu byla studována pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) a rastrovací elektronové mikroskopie (SEM). Povrchová chemie substrátů byla studována pomocí energeticky disperzní spektroskopie (EDS), povrchová smáčivost byla analyzována goniometrií. Výsledky AFM (Obr. 3-62) a SEM prokázaly, že povrchová morfologie původního HCP s hexagonálními póry se změnila po dodatečné úpravě vzorku Ag. Oba postupy dotace nanočástic i naprašováním Ag způsobily vyšší drsnosti vzorků dotovaných PEG, což bylo způsobeno vysokou molekulovou hmotností PEG a jeho gelovitostou strukturou. Nejvyšší množství fluoru bylo zjištěno metodou EDS na struktuře typu HCP. Jak se očekávalo, tloušťka vrstvy Ag na povrchu HCP závisela na délce naprašování. Doby naprašování Ag (150 a 500 s) odpovídaly vrstvám Ag o tloušťce ca 8 a 22 nm. Dále byl studován i antibakteriální potenciál připraveného substrát za použití dvou bakteriálních kmenů, gram-pozitivní S. epidermidis a gram-negativní E-coli (Obr. 3-63). Jako nejúčinnější metoda pro přípravu antibakteriálních povrchů bylo zjištěno naprašování (150 s) Ag nanovrstvy na celulózovou strukturu typu HCP. Bylo prokázáno, že takto připravený dotovaný povrch má vynikající antibakteriální vlastnosti proti kmenům bakterií G⁺ i G⁻. Začlenění AgNP do roztoku polymeru s PEG také snížilo uniformitu HCP vzoru. Vybrané vzorky jsou dobrými kandidáty pro testování metodou in vitro pro přípravu "lešení" ve tkáňovém inženýrství.



Obr. 3-63 Počty jednotek tvořících kolonie (CFU) S. epidermidis a E. coli, které byly aplikovány na povrchy připravených vzorků fluorovaného ethylenpropylenu (FEP) po dobu 2 hod. Vzorky byly testovány po každé fázi přípravy: (1) tvorba struktury včelí plástve (HCP); (2) naprašování vrstev Ag po dobu 150 a 500 s na povrchu HCP; (3) naprašování Ag do polyethylenglykolu (PEG) a přidání směsi do roztoku ve struktuře HCP. Jako kontrola sloužila bakteriální suspenze inkubovaná pouze s fyziologickým roztokem pufrovaným fosfátem bez přidání jakéhokoli vzorku. Vzorky byly provedeny v tripletech.

Závěr

Tato kapitola shrnuje některé poznatky z oblasti přípravy a charakterizace rozdílných kovových nanostrukturá pro rozdílné aplikace v mnoha oblastech běžného života, průmyslu či medicíny. Pojednává o jejich vlastnostech, aplikacích, principech přípravy a některých příčinách jejich výjimečného chování. Prezentované výsledky jsou zaměřeny zejména na naše výsledky, které se zabývají studiem kovových nanovrstev (nanostruktur) na polymerních a skleněných substrátech. Je popsána příprava těchto nanostruktur, počáteční aktivace jednotlivých substrátů a několik metod následných depozicí kovových nanočástic, nanostruktur či nanovrstev na tyto, předem aktivované, povrchy, transformace kovových nanovrstev působením zvýšené teploty a příprava nanodrátů na periodicky strukturovaném polymeru. Dále jsou uvedeny naše výsledky z oblasti aplikace kovových nanovrstev pro senzory plynů, pesticidů, rtuti a dalších těžkých kovů, enantiomerů pro charakterizaci a detekci léčiv v odpadních vodách a senzory asociovaných nádorových buněk. Je uvedena i kapitola o vlivu kovových nanostruktur na adhezi a proliferaci buněk a na jejich antibakteriální vlastnosti na podložce. Tato problematika patří do oblasti tkáňového inženýrství.

Globální oteplování, znečištění ovzduší a energetická a materiálová krize vyžadují návrhy a realizaci komplexních řešení založených na obnovitelných zdrojích energie a dostupnosti vhodných materiálů. Proto zde popisujeme i potenciální využití kovových nanovrstev pro přípravu fotokatalyzátorů chemických reakcí, které jsou schopny rozštěpit vodu na vodík a kyslík ozářením slunečním světlem.

Jak je patrné z výše diskutovaných výsledků, nejen námi připravené kovové nanovrstvy a nanostruktury mohou nalézt velmi široká uplatnění v mnoha oblastech.

Literatura

- [1] D.J. Barber, I.C. Freestone, Archaeometry 32, 33-45 (1990).
- [2] J. Siegel, *Habilitační práce*, VŠCHT Praha (2014).
- [3] F. Mehlman, *Phaidon guide to glass*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York (1982).
- [4] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2nd ed., Academic Press, London (2001).
- [5] L. Kvitek, A. Panacek, J. Soukupova, M. Kolar, R. Vecerova, R. Prucek, M. Holecova, R. Zboril, J. Phys. Chem. C 112, 5825-5834 (2008).
- [6] C.J. Murphy, N.R. Jana, Adv. Mater. 14, 80-82 (2002).
- [7] E. Magnone, Solid-State Ionics-2006, Mater. Res. Soc., Warrendale, 181-186 (2007).
- [8] S. Pal, Y.K. Tak, J.M. Song, Appl. Environ. Microbiol. 73, 1712-1720 (2007).
- [9] A. Panacek, L. Kvitek, R. Prucek, M. Kolar, R. Vecerova, N. Pizurova, V.K. Sharma, T. Nevecna, R. Zboril, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 16248-16253.
- [10] B. Fubini, I. Fenoglio, M. Tomatis, F. Turci, Nanomed. 6, 899-920 (2011).
- [11] C.M. Cobley, J.Y. Chen, E.C. Cho, L.V. Wang, Y.N. Xia, Chem. Soc. Rev. 40, 44-56 (2011).
- [12] T.K. Sau, A.L. Rogach, Adv. Mater. 22 1781-1804 (2010).
- [13] J.Y. Chen, B. Lim, E.P. Lee, Y.N. Xia, Nano Today 4, 81-95 (2009).
- [14] S.E. Skrabalak, J.Y. Chen, Y.G. Sun, X.M. Lu, L. Au, C.M. Cobley, Y.N. Xia, Accounts Chem. Res. 41, 1587-1595 (2008).
- [15] V. Mazumder, Y. Lee, S.H. Sun, Adv. Funct. Mater. 20, 1224-1231 (2010).
- [16] M.J. Mulvihill, X.Y. Ling, J. Henzie, P.D. Yang, J. Am. Chem. Soc. 132, 268-274 (2010).
- [17] H.X. Xu, K.S. Suslick, Adv. Mater. 22, 1078-1082 (2010).
- [18] R. Langer, J.P. Vacanti, Science 260, 920-926 (1993).
- [19] M.I. Santos, K. Tuzlakoglu, S. Fuchs, M.E. Gomes, K. Peters, R.E. Unger, E. Piskin, R.L. Reis, C.J. Kirkpatrick, Biomater. 29, 4306-4313 (2008).
- [20] X.H. Huang, P.K. Jain, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, Lasers Med. Sci. 23, 217-228 (2008).
- [21] R. Shukla, V. Bansal, M. Chaudhary, A. Basu, R.R. Bhonde, M. Sastry Langmuir 21, 10644-10654 (2005).
- [22] S. De, S. Mandal, Coll. Surf. Phys. Eng. Aspects 421, 72-83 (2013).

- [23] D. Bhattacharjee, S. Dasgupta, S. Bandyopadhyay, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Metal Chem. 43 1323-1328 (2013).
- [24] A. Ayuela, E. Ogando, N. Zabala, Appl. Surf. Sci. 254, 29-31 (2007).
- [25] V. Svorcik, J. Zehentner, V. Rybka, P. Slepicka, V. Hnatowicz, Appl. Phys. A 75, 541-544 (2002).
- [26] G. Kalyuzhny, A. Vaskevich, M. Schneeweiss, I. Rubinstein, Chem. Eur. J. 8, 3850-3857, (2002).
- [27] A. Hilger, M. Tenfelde, U. Kreibig, Appl. Phys. B 73, 361-372 (2001)
- [28] W.H. Qi, B.Y. Huang, M.P. Wang, J. Comput. Theor. Nanosci. 6, 635-639 (2009).
- [29] C.X. Kan, X.G. Zhu, G.H. Wang, J. Phys. Chem. B 110, 4651-4656 (2006).
- [30] C.X. Kan, X.G. Zhu, G.H. Wang, J. Phys. Chem. B 110, 4651-4656 (2006).
- [31] C.C. Yang, Y.H. Lin, C.Y. Weng, Z.Y. Mo, Y.Y. Chen, IEEE Trans. Magn. 47, 3535-3537 (2011).
- [32] J. Siegel, O. Lyutakov, V. Rybka, Z. Kolska, V. Svorcik, Nanoscale Res. Lett. 6, 9-16 (2011).
- [33] M. Csete, Z. Bor, Appl. Surf. Sci. 133, 5-16 (1998).
- [34] D. Bauerle, E. Arenholz, N. Arnold, J. Heitz, P.B. Kargl, in: Advanced Laser Processing of Materials - Fundamentals and Applications, Materials Research Soc, Pittsburgh, 573-580 (1996).
- [35] M. Bolle, S. Lazare, J. Appl. Phys. 73, 3516-3524, (1993).
- [36] D. Bäuerle, Laser Processing and Chemistry, 4 ed., Springer-Verlag, Berlin (2011).
- [37] J.E. Sipe, J.F. Young, J.S. Preston, H.M. Vandriel, Phys. Rev. B 27 1141-1154 (1983).
- [38] J. Siegel, O. Kvitek, P. Ulbrich, Z. Kolska, P. Slepicka, V. Svorcik, Mater. Lett. 89, 47-55 (2012).
- [39] H.B. Liu, J.A. Ascencio, M. Perez-Alvarez, M.J. Yacaman, Surf. Sci. 491, 88-98 (2001).
- [40] J. Siegel, O. Kvitek, P. Slepicka, J. Heitz, V. Svorcik, Nucl. Instrum. Meth. B 272, 193-197 (2012).
- [41] V. Svorcik, J. Siegel, P. Slepicka, V. Kotal, J. Svorcikova, M. Spirkova, Surf. Interface Anal. 39, 79-85 (2007).
- [42] P. Zvatora, P. Rezanka, J. Siegel, V. Svorcik, V. Kral, Nanoscale Res. Lett. 6, 5-14 (2011).

- [43] V. Svorcik, P. Slepicka, J. Svorcikova, M. Spirkova, J. Zehentner, V. Hnatowicz, J. Appl. Polym. Sci. 99, 1698-1704 (2006).
- [44] H.E. Jeong, M.K. Kwak, C.I. Park, K.Y. Suh, J. Coll. Interf. Sci. 339, 202-207 (2009).
- [45] Z. Kolská, J. Říha, V. Hnatowicz, V. Švorčík. Mater. Lett. 64, 1160-1162 (2010).
- [46] V. Svorcik, J. Zehentner, V. Rybka, P. Slepicka, V. Hnatowicz, Appl. Phys. A 75, 541-544 (2002).
- [47] Z. Kolska, V. Svorcik, J. Siegel, Collect. Czech. Chem. Commun. 75, 517-525 (2010).
- [48] V. Svorcik, P. Slepicka, J. Svorcikova, M. Spirkova, V. Hnatowicz, J. Appl. Polym. Sci. 99, 1698-1704 (2006).
- [49] G. Kaune, M.A. Ruderer, E. Metwalli, W. Wang, S. Couet, K. Schlage, R. Rohlsberger, S.V. Roth, P. Muller-Buschbaum, ACS Appl. Mater. Interf. 1, 353-362 (2009).
- [50] E. Roduner, Chem. Soc. Rev. 35, 583-592 (2006).
- [51] I. Doron-Mor, Z. Barkay, N. Filip-Granit, A. Vaskevich, I. Rubinstein, Chem. Mat. 16, 3476-3483 (2004).
- [52] R.H. Doremus, J. Appl. Phys. 37, 2775-2786 (1966).
- [53] J. Tauc, Amorphous and liquid semiconductors, Springer, Heidelberg (1974).
- [54] D. Hazra, S. Datta, J. Ghatak, P.V. Satyam, A.K. Gupta, J. Appl. Phys. 103, 5-16 (2008).
- [55] V. Svorcik, J. Siegel, P. Sutta, J. Mistrik, P. Janicek, P. Worsch, Z. Kolska, Appl. Phys. A 102, 605-610 (2011).
- [56] J. Siegel, P. Jurik, Z. Kolska, V. Svorcik, Surf. Interface Anal. 45, 1063-1066 (2013).
- [57] J. Siegel, R. Krajcar, Z. Kolska, V. Hnatowicz, V. Svorcik, Nanoscale Res. Lett. 6, 1-9 (2011).
- [58] J. Siegel, M. Polivkova, N.S. Kasalkova, Z. Kolska, V. Svorcik, Nanoscale Res. Lett. 8, 1-10 (2013).
- [59] V. Svorcik, O. Kvitek, O. Lyutakov, J. Siegel, Z. Kolska, Appl. Phys. A 102, 747-751 (2011).
- [60] J. Siegel, O. Kvitek, O. Lyutakov, A. Reznickova, V. Svorcik, Vacuum 98, 100-105 (2013).
- [61] I. Doron-Mor, Z. Barkay, N. Filip-Granit, A. Vaskevich, I. Rubinstein, Chem. Mat. 16, 3476-3483 (2004).
- [62] E. Piscopiello, L. Tapfer, M.V. Antisari, P. Paiano, P. Prete, N. Lovergine, Phys. Rev. B 78, 196-210 (2008).

- [63] J. Siegel, M. Polivkova, N.S. Kasalkova, Z. Kolska, V. Svorcik, Nanoscale Res. Lett. 8, 1-10 (2013).
- [64] P. Slepicka, V. Svorcik, M. Slouf, V. Rybka, M. Spirkova, Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun. 2, 153-160 (2008).
- [65] G. Wu, M.D. Paz, S. Chiussi, J. Serra, P. Gonzalez, Y.J. Wang, B. Leon, J. Mater. Sci.-Mater. Med. 20, 597-606 (2009).
- [66] D.S. Dunn, A.J. Ouderkirk, Macromol. 23, 770-774 (1990).
- [67] E. Miliutina, O. Guselnikova, Z. Kolska, R. Elashnikov, V. Burtsev, V. Svorcik, O. Lyutakov, ACS Sens. 4, 3133-3140 (2019).
- [68] E. Miliutina, O. Guselnikova, P. Bainova, Y. Kalachyova, R. Elashnikova, M.S. Yusubov, V. Zhdankin, P. Postnikov, V. Svorcik, O. Lyutakov, ACS Appl. Mater. Interf. 1800725, 1-8 (2018).
- [69] O. Guselnikova, P. Postnikov, R. Elashnikov, E. Miliutina, V. Svorcik, O. Lyutakov, Anal. Chim. Acta 1068, 70-79 (2019).
- [70] O. Guselnikova, V. Svorcik, O. Lyutakov, M.M. Chehimi, P. Postnikov, Sensors 19, 2110, 1-12 (2019).
- [71] O. Guselnikova, P. Postnikov, M. Erzina, Y. Kalachyova, V. Švorčík, O. Lyutakov, Sensors Actuat. B 253, 830-838 (2017).
- [72] M.-C. Danner, A. Robertson, V. Behrends and J. Reiss, Sci. Total Environ., 2019, 664, 793–804.
- [73] V.Burtsev, M.Erzina, O.Guselnikova, E.Miliutina, Y.Kalachyova, V.Svorcika, O.Lyutakov, Analyst 146, 3686-3696 (2021).
- [74] O. Guselnikova, P. Postnikov, A. Trelin, V. Švorčík, O. Lyutakov, ACS Sensors 4, 1032-1039 (2019).
- [75] L. Qu, N. Wang, H. Xu, W. Wang, Y. Liu, L. Kuo, et al., Adv Funct Mater. 27, 1701-714 (2017).
- [76] S. Feng, R. Chen, J. Lin, J. Pan, Y. Wu, Y. Li, et al. Biosens Bioelectron. 26, 3167– 3174 (2011).
- [77] O. Guselnikova, B. Dvorankova, K. Kakisheva, Y. Kalachyova, P. Postnikov, V. Svorcik, O. Lyutakov, Anal. Bioanal. Chem. 411, 3309-3319 (2019).
- [78] O. Guselnikova, A. Trelin, E. Miliutina, R. Elashnikov, P. Postnikov, Z. Kolska, V. Svorcik, O. Lyutakov, ACS Appl. Mater. Interf. 12, 28110 (2020).

- [79] D. Zabelin, A. Zabelina, E. Miliutina, A. Trelin, R. Elashnikov, V. Svorcik, O. Lyutakov, Chem. Eng. J. 443, 136440, 1-9 (2022).
- [80] D. Zabelin, A. Zabelina, A. Tulupova, R. Elashnikov, Z. Kolska, V. Svorcik, O. Lyutakov, J. Mater. Chem. A 10, 13829-13838 (2022).
- [81] V. Vosmanská, Doktorská práce, VŠCHT Praha (2020).
- [82] V. Švorčík, N. Kasálková, P. Slepička, K. Záruba, L. Bačáková, M. Pařízek, T. Ruml, Nucl. Instrum. Meth. B 267, 1904 (2009).
- [83] N. S. Kasalkova, S. Styblova, P. Slepicka, S. Rimpelova, V. Svorcik, Int. J. Nanotechnol. 14, 120-132 (2017).
- [84] J. Pryjmaková, M. Kaimlová, B. Vokatá, T. Hubáček, P. Slepička, V. Švorčík, J. Siegel, Nanomater. 11, 2285, 1-15 (2021).
- [85] H.Y. Nguyenova, B. Vokata, K. Zaruba, J. Siegel, Z. Kolska, V. Svorcik, P. Slepicka, A. Reznickova, React. Funct. Polym. 145, 104376, 1-9 (2019).
- [86] K. Li, J. Wang, B. Shao, J. Xiao, H. Zhou, S. Yu, Thin Solid Films 654, 100–106 (2018).
- [87] P. Slepička, D. Fajstavr, M. Krejčová, S. Rimpelová, N. Slepičková Kasálková, Z. Kolská, V. Švorčík, Pharmaceutics 13, 826, 1-19 (2021).
- [88] M. Kaimlova, J. Siegel, V. Švorčík, Chem. Listy 114, 395-405 (2020).
- [89] M. Polívková, J. Siegel, K. Kolářová, S. Rimpelová, V. Švorčík, Chem. Listy 110, 139146 (2016).
- [90] J. Siegel, M. Polívková, M. Staszek, K. Kolářová, S. Rimpelová, V. Švorčík, Mater. Lett. 145, 87-92 (2015).
- [91] K. Neznalová, P. Sajdl, P. Slepička, V. Švorčík, Express Polym. Lett. 14, 1078–1088 (2020).
- [92] P. Slepička, K. Neznalová, D. Fajstavr, N. Slepičková Kasálková, V. Švorčík, Plasma Process Polym. 16, 1900063 (2019).
- [93] P. Slepička, D. Elashnikov, P. Ulbrich, M. Staszek, Z. Kolská, V. Švorčík, J. Nanoparticles Res. 17, 11-26 (2015).
- [94] K. Hurtuková, K. Fajstavrová, S. Rimpelová, B. Vokatá, D. Fajstavr, N. Slepičková Kasálková, J. Siegel, V. Švorčík, P. Slepička, Materials 14, 4051, 1-14 (2021).
- [95] A. Toma, D. Chiappe, D. Massabo, F.B. de Mongeot, Appl. Phys. Lett. 93, 3-12 (2008).

4 POVRCHOVÉ MODIFIKACE MATERIÁLŮ A STANOVENÍ VYBRANÝCH POVRCHOVÝCH VLASTNOSTÍ

Z. KOLSKÁ^{1,2}, V. ŠVORČÍK^{2,3}, O. LYUTAKOV³, P. SLEPIČKA³

- ¹ Centrum nanomateriálů a biotechnologií, Přírodovědecká fakulta, Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, Pasteurova 15, 40096 Ústí nad Labem
- ² Fakulta strojního inženýrství, Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, Pasteurova 7, 40096 Ústí nad Labem
- ³ Ústav inženýrství pevných látek, Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemickotechnologická, Technická 5, 16628 Praha 6

Úvod

Mnohé, ať již přírodní nebo syntetické, materiály hrají díky svým vlastnostem významnou roli v různých oblastech našeho života. Jsou používány zejména pro své objemové vlastnosti (např. mechanická odolnost, pružnost či naopak pevnost, chemická odolnost, a jiné), které jsou vhodné pro předpokládané aplikace.

Naopak, původní povrchové vlastnosti mnoha materiálů často limitují jejich případné další aplikace, zejména různé adheze na povrchy [1-4]. Proto se povrchy materiálů cíleně modifikují. Nejprve je většinou nutná tzv. aktivace povrchu. Ta mnohdy ke změnám povrchových vlastností stačí, a pokud nikoli, následuje ještě povrchová modifikace. Různé typy aktivací a/nebo modifikací povrchů různých substrátů se provádí s cílem změnit, resp. zlepšit jejich povrchové vlastnosti, čímž se mohou rozšířit možnosti jejich aplikací a to za současného zachování jejich původních, objemových vlastností. Např. polymery patří mezi materiály se skvělými objemovými vlastnostmi, jako jsou např. mechanická a chemická odolnost [1-4]. Obecně vykazují nízkou smáčivost povrchu, která má vliv na další povrchové vlastnosti (adheze, biokompatibilita, atd.) [3,5]. V posledních letech se studují různé způsoby úpravy (aktivace a/nebo modifikace) povrchů, např. úprava plazmatem nebo laserovým svazkem [1-15], působení UV záření [12,13,18-23], různé chemické postupy (tzv. "mokré" způsoby či cesty) [5,6,11-13,16,17] nebo další možnosti [12,22,24], případně jejich kombinace [5,11,12,16,18,24]. Všechny studované postupy si kladou za cíl "pouze" výrazněji změnit povrchové vlastnosti bez toho, aniž by byly ovlivněny vlastní a původní objemové vlastnosti materiálů.

Výzkumy v oblasti (nano-)strukturování materiálů a studium povrchových vlastností jsou v posledních letech velmi bouřlivě rozvíjeny jednak z důvodu vývoje pokročilých technik pro jejich přípravu i následnou charakterizaci, ale především s rozvojem výzkumné činnosti zaměřené na vliv velikosti povrchu na vlastnosti materiálu. Vliv povrchu je patrný a hraje významnou roli zejména u materiálů o rozměrech řádu nanometrů. Pro mnoho aplikací má také velký význam modifikace povrchů materiálů různými metodami, při nichž na povrchu vznikají odlišné struktury (v rozměrech nano-) a mění se tak povrchové vlastnosti za současného zachování původních, objemových vlastností materiálů, což rozšiřuje možnosti jejich využití. Příkladem může být široké využití povrchově modifikovaných polymerů. Výzkum v této oblasti je zaměřen na hledání optimálních podmínek modifikací povrchů materiálů k jejich konkrétním, předem zadaným, aplikacím a jejich charakterizace [1-32].

Zatímco aktivace pomocí plazmatu se neobejde bez patřičného vybavení [1-13], chemická působení, např. pomocí Piranha roztoků, naopak vyžadují práci s nebezpečnými žíravými chemickými látkami [17,19]. Oproti tomu se působení UV záření jeví jako méně náročné na technické vybavení i ekologickou zátěž [12,13,17-23]. Aktivace povrchu radiací UV záření může, podobně jako aktivace povrchu působením plazmatu či chemickými cestami, způsobit vznik reaktivních míst na povrchu polymerů a také může vyvolat iniciaci roubování nových látek [12,13,17-24]. Pomocí různých vlnových délek UV záření (a tomu odpovídající různé energie) má tato metoda schopnost přizpůsobit hloubku povrchové reaktivace a tím i absorpční koeficient [12]. Aplikace UV zářením je nejrozšířenější u syntetických polymerů, které jsou používané v biologii a medicíně [12,13,17-23]. Pokud je povrch materiálu úspěšně aktivován, pak na něj mohou být navázány různé chemické látky. Tím se na povrchu získávají nové funkční skupiny, které mohou následně zlepšovat další, následné adheze (buňky, kovy atd.). Toho se využívá např. při vývoji nových materiálů pro elektroniku, optiku, biomedicínu, kde tyto postupy modifikace vedou ke změně cytokompatibility povrchu materiálů [1-32].

4.1 Přípravy nanostrukturovaných povrchů

Řada materiálů běžně užívaných v mnoha oblastech běžného života, v medicíně, průmyslu, je uplatňována především díky jejich vhodným vlastnostem pro danou aplikaci. Širší využití těchto materiálů pak často limitují nevhodné povrchové vlastnosti, které např. nejsou vhodné pro následné adheze, např. barev, laků, jiných chemických látek nebo částic, mikroorganizmů, atd. Přípravy nanostrukturovaných povrchů a studium jejich povrchových vlastností jsou v posledních letech velmi bouřlivě rozvíjeny zejména pro možnosti rozšíření využití těchto materiálů v mnoha oblastech běžného života, v průmyslu, medicíně, elektronice, optice, v oblasti záchytu nebo degradace škodlivých látek, v oblasti katalýzy, elektrochemie a mnoha dalších oblastech. Při tzv. aktivaci a/nebo modifikaci povrchů materiálů různými metodami, vznikají na povrchu různé (nano-) struktury, které mají výrazně odlišné povrchové vlastnosti za současného zachování (původních) objemových vlastností materiálů [1-77].

Výzkum v této oblasti je zaměřen na hledání optimálních podmínek aktivace a modifikace povrchů různých materiálů (substrátů) k jejich konkrétním, předem zadaným aplikacím a následné široké charakterizaci takto připravených materiálů a určením rozdílů zejména v povrchových vlastnostech před a po jednotlivých krocích aktivace a/nebo modifikace. Při těchto výzkumech, které probíhají intenzivně posledních ca 20 let, byly modifikovány povrchy již mnoha různých materiálů, zejména různých typů polymerů, ale též silikátů, kovů, skel, uhlíkových částic a dalších [1-76]. Pro aktivace a modifikace povrchů substrátů byly použity různé metody a jejich kombinace (viz Obr. 1): (i) fyzikální postupy, např. působení plazmatu [např. 9,33-37], laseru, excimerové lampy [14,15,38-41] nebo UV záření [42-46]; (ii) chemické postupy, např. chemická aktivace povrchů pomocí tzv. Piranha roztoků [47] a/nebo roubování různých chemických látek a tím nových funkčních skupin na povrchy substrátů [5,6,35,42-58], roubování kovových nanočástic [35,59-61]; (iii) fyzikálně-chemické depozice napařování či naprašování kovových [9,33,38,59,62-65] či uhlíkových nanostruktur a nanovrstev [66,67]; (iv) jejich kombinace, kdy v prvním kroku dochází k tzv. aktivaci povrchu (fyzikálně, chemicky) a následnému chemickému roubování. Všechny tyto modifikace vedou ke změnám pouze povrchových vlastností (např. ke změně mechanických, chemických, fyzikálních, teplotních, elektrických, optických i biologických vlastností, avšak za současného zachování původních objemových vlastností materiálů).

Povrchové vlastnosti polymerů mohou být "zlepšeny" pro jejich další využití např. roubováním "nových" chemických skupin na povrch. Tím se např. (i) výrazně zvyšuje následné chemické navázání (roubování) zlatých nanostruktur na povrchu polymeru, které se na nemodifikovaných polymerech chemicky vázat nemohou a drží pouze slabšími nevazebnými interakcemi nebo (ii) se výrazně zvyšuje adheze a proliferace buněk, což má významné potenciální důsledky v oblasti medicíny či (ii) adheze jiných látek na povrchy (např. barev, apod.). V našich výzkumech byly na povrchy různých polymerů roubovány např. různé typy thiolů a dithiolů [72-75], polyetylenglykoly (PEG) různých molárních hmotností [72,76,77], aminosloučeniny [5,6,16,19,23,47,54]. Následně mohou

být na tyto chemicky upravené povrchy roubovány též zlaté nebo stříbrné nanočástice, které, dle typu funkčních skupin na povrchu mohou držet slabými interakcemi, nebo silnějšími elektrostatickými či dokonce chemickými vazbami, např., jsou-li na povrchy navázány thiolové skupiny. Všechny tyto povrchy jsou podrobovány analýzám, které jsou podrobněji popsány níže. Zkrácené schéma kroků těchto aktivací a modifikací je uvedeno na Obr. 4-1. Povrch polymeru je nejprve aktivován plazmatem. Při této aktivaci se štěpí původní řetězce a na povrchu polymeru vznikají volné radikály (**R**), násobné vazby (=) a posléze kyslíkaté polární skupiny (-O⁻). Poté je vzorek umístěn do roubovacích roztoků, kde se na povrch naváží chemické funkční skupiny a následně jsou na tyto povrchy roubovány kovové, či jiné částice a nanočástice. Takto upravený povrch je často testován na biokompatibilitu in vitro testy na adhezi a růst buněk nebo jsou studovány jejich elektrické nebo magnetické vlastnosti.

Pokud na povrch roubujeme částice či nanočástice, ty mohou být roubovány buď přímo, nebo po své předchozí chemické modifikaci [52,53,77,78], kdy na ně, opět pomocí roubovacích roztoků, roubujeme vhodné funkční skupiny (Obr. 4-2).



Obr. 4-1 Schéma roubování funkčních skupin a nanočástic na povrch substrátu. Po úvodní modifikaci povrchu (plazmatem, laserem, UV, chemicky) je povrch roubován chemickými látkami a následně kovovými nebo jinými částicemi či nanočásticemi. Poté mohou být na povrch adherovány jiné látky (barvy, mikroorganizmy, jiné kovové či nekovové struktury nebo částice, atd.).



Obr. 4-2 Schéma syntézy částic, jejich modifikace a následné roubování na předem aktivovaný a/nebo chemicky modifikovaný povrch substrátu.

4.2 Charakterizace nanostrukturovaných povrchů

Pro oblast přípravy a potenciálních aplikací nanostrukturovaných materiálů hrají významnou roli jejich následné charakterizace, zejména povrchových vlastností [1-86], které vedou k ověření toho, zda byly modifikace úspěšné a zda došlo k úpravám na povrchu, které byly původně plánovány nebo zamýšleny. Vlastnosti, které jsou pro různé aplikace důležité, jsou zejména povrchová chemie, drsnost a morfologie, smáčivost (polarita), povrchový náboj, specifický povrch, porozita materiálů a řada dalších [79-86]. Pro studium chemie povrchu materiálů se využívají zejména různé spektroskopické metody, nejčastěji fotoelektronová mikroskopie (XPS) [1-78], infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) [55,58,59], Ramanova spektroskopie [56,57,65,67]. Pro studium drsnosti a morfologie povrchu nám slouží řada mikroskopických metod, jako mikroskopie atomárních sil (AFM) [9,14,15,33-39,46,49-53,55,57,59-64,65,67], konfokální mikroskopie [38], skenovací elektronová mikroskopie (SEM) [15,40,42-45,47-49,58,59,65,76-78], která může být doplněna energeticky disperzní rentgenovou spektroskopií (SEM-EDX) [52,53,55,58] (tato kombinace umožňuje též analýzy chemie na povrchu) nebo transmisní elektronová mikroskopie (TEM)49. Smáčivost bývá charakterizována pomocí stanovení kontaktního úhlu (úhlu smáčení) nejčastěji pomocí destilované vody [5,6,14,15,33-45,47,50,54-56,58-61,66,67]. Využití i jiných kapalin s různou polaritou pak umožnuje stanovit též povrchovou energii. Důležitým parametrem bývá též specifický povrch a porozita materiálu. Ty jsou studovány pomocí sorpce plynů [38,43,55-58,67], nejčastěji dusíku a vyhodnocením izothermy BET (Brunauer-Emmett-Teller) pro specifický povrch a analýzou podle Barrett-Joyner-Halenda (BJH) nebo pomocí density function theory (DFT) pro vyhodnocení porozity materiálů. Pro úspěšné adheze chemických látek nebo mikroorganizmů na povrchy je důležitý povrchový náboj. Ten je studován určením hodnoty zeta potenciálu pomocí elektrokinetické analýzy. K tomu nám slouží řada elektrokinetických metod s ohledem na to, zda určujeme náboj částic v disperzním prostředí [45] nebo náboj na různých planárních substrátech [5,6,14,15,33-45,47,50,54-56,58-61,66,67], vláknech, prášcích [51], apod. Velikosti částic a klastrů jsou studovány pomocí již výše zmíněných mikroskopických metod (AFM, SEM, TEM) ale též pomocí UV-Vis spektroskopie či pomocí dynamického rozptylu světla (DLS) [45]. UV-Vis slouží také pro studium fotofyzikálních vlastností studovaných materiálů [47,49,51-53,65]. Pro kovové nanovrstvy a nanostruktury se často využívá též stanovení povrchové elektrické vodivosti nebo odporu [38,58,59,62]. Úbytek materiálu (ablace)

při některých fyzikálních postupech modifikací je možné stanovit gravimetricky [9,34,39]. Velikost kovových klastrů, jejich mřížkové parametry a chemie jsou často studovány pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) [46,51,59,62,78], tvrdost a adheze tenkých nanovrstev nebo nanostruktur na substrátech pak pomocí nanoindentačních technik [55,59,62,64]. U povrchově modifikovaných vzorků bývají studovány i mechanické [45,48,55], případně magnetické [52,53] vlastnosti. Mohou být určovány i změny teplot fázových přechodů pomocí kalorimetrie [46].

Řada materiálů je vyvíjena i pro potenciální bioaplikace. Tyto materiály jsou pak podrobovány různým biotestům, např. testům adheze a proliferace buněk [5,33,38,41,50,60,64,67], antibakteriálním testům vůči některým typům bakterií [37,44,54,78] nebo testům na inhibici růstu řas [57].

V materiálovém výzkumu se velmi často setkáváme s kombinací výsledků mnoha výše zmíněných metod. Právě jejich porovnání a vzájemná korelace nám poskytují komplexní informace o studovaných površích a o výsledcích modifikací různých substrátů [79-86].

4.3 Stanovení vybraných povrchových vlastností

Na funkčnost navržených a připravených materiálů má vliv celá řada vlastností. Jsou to vlastnosti jednak materiálu, jako takového, tedy objemové vlastnosti, ale zejména např. na úspěšnost následných adhezí hrají klíčovou roli zejména vlastnosti povrchové. Mezi ty se řadí vlastnosti chemické (chemie na povrchu), fyzikálně chemické (např. smáčivost) či čistě fyzikální, jako jsou drsnost a morfologie, elektrické či magnetické vlastnosti, atd. K určení těchto vlastností slouží široké spektrum dostupných metod, jako jsou především metody spektroskopické (XPS, FTIR, AAS, EDX, a další), které se využívají pro analýzu chemie povrchů. Dále jsou to metody mikroskopické pro studium drsnosti a morfologie povrchů (AFM, SEM, TEM, a další), případně jejich kombinace. K určení smáčivosti povrchů slouží goniometrie. Pokud se vyvíjí materiály pro bioaplikace, pak je nutné na připravených materiálech provádět různé mikrobiální testy, jako testy na adhezi a proliferaci buněk či různé typy antimikrobiálních testů.

Jednou z analýz, která poskytuje vcelku komplexní informace o povrchových vlastnostech je elektrokinetická analýza, která dává informaci o povrchové chemii, smáčivosti a náboji na povrchu.

Velmi důležitou vlastností pro řadu aplikací, např. v oblasti katalyzátorů či sorbentů je pak specifický povrch a porozita materiálů. Právě tyto dvě poslední oblasti jsou podrobněji zmíněny ve dvou oddílech níže.

4.3.1 Elektrokinetická analýza

Ve většině heterogenních systémů tvořených pevnou látkou ve vodném prostředí nesou fázová rozhraní elektrický náboj. Ten má velký význam pro stabilitu takových systémů a je klíčovým parametrem ve fyzice a chemii povrchů a v inženýrství a pro následné, zejména elektrostatické interakce při adhezích látek na povrchy.

Elektrický náboj může na fázovém rozhraní vzniknout různými mechanismy [69,79-89]:

- (i) ionizací povrchových vrstev, kdy disociací kyselých skupin, např. disociací protonu z karboxylové skupiny –COOH = -COO- + H⁺, která pak zanechává záporný náboj povrchu. Naopak odtržením OH- skupiny pak povrch kladně nabitý;
- (ii) přednostním rozpouštěním některého iontu mřížky u krystalů málo rozpustných solí ve styku s vodou;
- (iii) preferenční adsorpcí jednoho druhu iontu vodného roztoku na původně nenabitém povrchu pevné látky, nejčastěji adsorpcí OH- iontů vytvořených zvýšenou autolýzou vody u povrchu, čímž vzniká záporně nabitý povrch;
- (iv) v případě jílovitých materiálů a minerálů izomorfní substituce povrchových iontů o vyšší valenci ionty o nižší valenci (např. Si4⁺ za Al3⁺);
- (v) akumulací elektronů v případě rozhraní kov-roztok, kdy vzniká opět povrch se záporným nábojem.

Disociace povrchových skupin je běžný nabíjecí mechanismus např. v případě částic nátěrových hmot nebo u povrchů, které nesou různé funkční skupiny [87]. Adsorpce OHiontů vytvořených autolýzou vody u hydrofobních povrchů je používána jako vysvětlení pro jinak nevysvětlitelného náboje hydrofobních substrátů [88,90], např. u jinak inertních povrchů polymerů, mechanismus (v) se pak projevuje u substrátů, které jsou deponovány kovovými částicemi, strukturami nebo vrstvami.

Při kontaktu povrchu materiálu s roztokem nabitý povrch přitahuje ionty opačného znaménka (protiionty), jejichž náboj neutralizuje náboj povrchu a vzniká tak útvar složený ze dvou vrstev opačně nabitých – elektrická dvojvrstva. Tyto protiionty jsou vázány k povrchu buď silami elektrostatickými, nebo adsorpčními. Adsorpční síly mají proti elektrostatickým daleko kratší dosah. Mezi nabitým povrchem a objemovou fází roztoku je rozdíl elektrických potenciálů. Znaménko potenciálu povrchu je stejné,

jako znaménko náboje povrchu. Potenciál objemové fáze je roven nule. Dochází-li k pohybu roztoku přes pevnou látku, elektrická dvojvrstva se rozdělí, vnitřní vrstva (pevná fáze) se nehýbe, na ní ulpívají navázané nebo naadsorbované ionty a vnější, která se pohybuje se zbytkem roztoku elektrolytu. Potenciál na tzv. pohybovém rozhraní (mezi vnitřní a vnější, tedy stacionární a mobilní vrstvou) se nazývá elektrokinetický potenciál, zeta potenciál, ζ -potenciál. Znaménko ζ -potenciálu je opačné než znaménko iontů vnější vrstvy elektrické dvojvrstvy [87-90].

Elektrokinetický potenciál (zeta potenciál) je velmi důležitá charakteristika pro popis povrchové chemie pevných látek a jejich chování v kapalných roztocích a při predikci adheze jakýchkoli látek či materiálů k povrchům substrátů [87-91]. Rozdílné náboje znamenají silnější potenciální elektrostatické interakce, shodné náboje pak naopak spíše odpuzování. Zeta potenciál to důležitá fyzikálně-chemická vlastnost všech pevných látek, které se při svém použití dostávají do kontaktu s vodou či roztoky a může tedy dojít k tvorbě náboje na povrchu a následně k nějakému buď žádoucímu, nebo nežádoucímu chování, výrazně ovlivňuje jakékoli adheze k povrchu. Je to vlastnost, která se dlouhodobě sleduje např. u skla [92,93], kovů, textilních vláken a tkanin [94], membrán, destiček, keramiky [95], celulózy [96], polymerů [97] a jejich různých chemických či fyzikálních modifikací. Zeta potenciál je důležitou vlastností pro charakterizaci oxidů kovů a též mnoha dalších substrátů, které vykazují silné adsorpční schopnosti, obsahující silně adsorbující částice, jako např. výše-valenční kationty a anionty, činidla, detergenty, polymery, atd. [89]. Podává informaci o chemii, polaritě, botnání, a dalších povrchových vlastnostech a chování povrchů při kontaktu s kapalným prostředím. Zeta potenciál se používá pro charakterizaci přírodních i syntetických vláken a sledování jejich hydrofobity/hydrofility, což je důležité pro jejich následnou interakci s barvami a činidly, tedy při procesu jejich namáčení [91,94,96,97], dále pro studium membrán, filtrů [98,99]. Je to velmi důležitý parametr úspěšnosti různých povrchových aktivací nebo modifikací všech substrátů různými postupy, např. plazmatem [5,6,9,33-37,100], laserem [14,15,38-41], chemicky, např. chitosanem [100]. Využívá se též při výzkumu vlasů a různých činidel pro jejich úpravu [101], biomateriálů [102], zeta potenciál zubní skloviny je důležitý parametr pro studium interakcí mezi zubní sklovinou a okolním prostředím vodního media slin [103]. Zeta potenciál je velmi důležitým parametrem pro hodnocení stability koloidních systémů (barev, laků, barev do tiskáren, mazacích olejů, atd.), pro čištění kalů a odpadních vod, zejména průmyslových i domácích čistíren [104]. Vysoká hodnota zeta potenciálu (buď pozitivní, nebo negativní) by měla poskytnout dostatečnou odpudivou (odpuzující) energii mezi částicemi, která zachovává stálou vzdálenost mezi částicemi a nedochází tak ke koagulaci či shlukování částic a tím je zachována stabilita systému. Důležitý je také ve výzkumu růstu a proliferace buněk, protože buňky mají rády, když je povrch mírně nabitý. Zeta potenciál také přispívá k lepšímu porozumění vlivu mikroprostředí na aktivitu bioaktivních látek na rozhraní pevná látka-kapalina [105].

Elektrokinetická měření nám také pomáhají velmi snadno a rychle detekovat různé funkční skupiny na povrchu pevné látky a díky tomu poskytují informace o chemické povaze měřených vzorků a predikovat úspěšnost následných adhezí k povrchu [5,6,16,19,23,47,54,72-77]. Zeta potenciál tak reprezentuje povrchový náboj, který se vyskytuje v přítomnosti vodných roztoků. Dává nám informace o povaze, chování, disociaci funkčních skupin, o hydrofilitě či hydrofobitě povrchů a též o sorpci vody [83,94].

Zeta potenciál závisí na mnoha parametrech jak povrchu měřeného vzorku, tak použitého elektrolytu. Parametry povrchu měřeného vzorku, které ovlivňují hodnotu zeta potenciálu jsou především jeho porozita, bobtnání, povrchová vodivost, drsnost. Zejména posledně jmenovaná vlastnost může hrát u hodnot zeta potenciálu významnou roli. Díky velké drsnosti je totiž významně ovlivněna geometrie vzorku (drsnost několika nanometrů je významná, tvoří-li elektrickou dvojvrstvu vlastně jen monovrstva iontů) a díky této nestejné geometrii podél celého vzorku je pak ovlivněn i průtok elektrolytu přes vzorek a tvorba elektrické dvojvrstvy, která není "homogenní". Povrchová drsnost tak ovlivňuje polohu nabitého povrchu a bulku roztoku, které není homogenní. To může vést k vyšší povrchové vodivosti [69,79,81,82,85]. Taktéž chemická homogenita či heterogenita povrchu hraje významnou roli při stanovení zeta potenciálu [69,79,86]. Parametry použitého elektrolytu, které ovlivňují stanovení zeta potenciálu, jsou především jeho typ (mocenství a velikosti iontů elektrolytu a poměr mocenství aniont/kationt), koncentrace elektrolytu, jeho pH, atd. [69,79,81-86,106-108] a taktéž nesmí být zanedbán vliv teploty [69,79,81], který je přibližně 1.75 % na 1°C. Jeden z nejdůležitějších problémů u stanovení zeta potenciálu je přítomnost bublinek [69,79,86]. Proto je nutné se před vlastním stanovením zbavit bublin v měřící cele.

Měření nebo stanovení zeta potenciálu je založeno na elektrokinetických metodách, jako jsou elektroforeza, sedimentační potenciál, elektroosmoza, proudový potenciál a proud (streaming current or streaming potential) [69,79,80,994,81-86,104]. Bohužel, výsledky získané rozdílnými technikami nejsou porovnatelné, protože chyby u jednotlivých metod mají různé pozadí, a na hodnotu zeta pak často opačné následky [69,79,81,86]. Pro disperzní systémy je doporučována elektroforeza, pro planární vzorky je pak doporučenou technikou měření streaming current nebo streaming potential [5,6,69,79,80,81,83,106-108].

Princip stanovení zeta u koloidních systémů

Zeta potenciál disperzních systémů je často stanovován pomocí techniky dynamického rozptylu světla (dynamic light scattering, DLS), která kombinuje metodu elektroforezy a rozptylu světelného paprsku [79,80,82]. Metoda je založena na Brownově pohybu částic v suspenzi. Částice se, vlivem vloženého vnějšího elektrického pole pohybují k opačně nabitým elektrodám. Menší částice se pohybují rychleji, větší částice se pohybují pomaleji. Světlo rozptýlené pohybujícími se částicemi přináší informaci o distribuci velikosti. Technika dynamického rozptylu světla (DLS) měří pohyb opticky záznamem rozptýleného světelného signálu pod pevným úhlem. Částice jsou osvětleny monochromatickým, koherentním zdrojem světla (laserem) a je zaznamenáno světlo rozptýlené částicemi. Metoda tedy slouží jednak ke stanovení zeta potenciálu a zároveň též ke stanovení velikosti částic.

Princip stanovení zeta u planárních vzorků

Pro planární vzorky se doporučují metody streamimg potential/current [5,6,69,79,80,81,83,106-108]. Stanovení ζ-potenciálu pevných vzorků je založeno na měření streaming potential dU nebo streaming current d*I* v závislosti na zvyšujícím se tlaku (průtoku) elektrolytu skrze měřící celu se vzorkem. Vztah mezi těmito dvěma měřenými veličinami a zeta potenciálem je lineární se směrnicemi d*U*/d*p* nebo d*l*/d*p*, resp. (viz vztahy 1 a 2). Jako vlastnost rozhraní mezi pevnou fází a protékající kapalinou je zeta potenciál také ovlivněn vodivostí a koncentrací elektrolytu. Doporučené elektrolyty jsou monomonovalentní o velmi nízkých koncentracích, nejčastěji 0,001 mol.dm⁻³ roztoky jednoduchých elektrolytů, jako jsou KCl, NaCl, KNO₃, atd. [69,79,81,85,106-109]. Nízké koncentrací elektrolytů může dojít při adsorpci protiiontů k úplné neutralizaci původního náboje na povrchu a následné adsorpci opačně nabitých iontů, čímž se může vytvářet další, tentokrát opačně nabitá elektrická dvojvrstva, a dochází k tzv. přepólování povrchů a povrch náboje tak ukazuje zcela opačné znaménko.

Při vlastním měření elektrolyt prochází skrze měřící celu obsahující pevný vzorek za plynule vzrůstajícího tlaku protékajícího elektrolytu (v závislosti na druhu cely nejčastěji 300-600 mbar). Díky tomu vzniká vzájemný pohyb nábojů v elektrické dvojvrstvě, čímž vzrůstá proudový potenciál d*U* nebo alternativně proud d*I*. Tyto změny jsou detekovány elektrodami umístěnými na obou stranách měřící cely (Obr. 4-3). Tlak kontinuálně narůstá a proudový potenciál či proud jsou měřeny. Simultánně jsou měřeny též vodivost, teplota a pH. Podrobnější popis metody je poskytnut v článcích [69,79,81,85,106-108].



Obr. 4-3 Schéma stanovení zeta potenciálu [69,79,85].

Změřené hodnoty Δp , ΔU nebo ΔI jsou pak použity k výpočtu zeta potenciálu ζ podle rovnic 1 nebo 2:

$$\zeta = \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}p} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{L}{A} \tag{1}$$

$$\zeta_{\text{apparent}} = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}p} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \kappa_B,\tag{2}$$

kde dU/dp, resp. dI/dp směrnice proudového potenciálu, resp. proudu vs. tlaku, n je viskozita elektrolytu, ε dielektrická konstanta elektrolytu, ε 0 permitivita vakua, L je délka měřící cely, A její průřez (obdélníková štěrbina mezi plenárními vzorky) a κB je vodivost elektrolytu. Rovnice (1), známá jako Helmholtzova-Smoluchowského (dále HS) [69,79,85,106-108], vyhovuje především pro planární vzorky, kde jsou všechny parametry v rovnici dostupné. Alternativně se pak stanovuje zeta potenciál podle rovnice (2), která je známá jako Fairbrotherova-Mastinsova (dále FM) [69,79,85,106-108], která poskytuje tzv. alternativní "zdánlivý" (apparent) ζ-potenciál, který není závislý na geometrii cely (vzorku). Užívá se zejména pro měření vzorků vláken či práškového materiálu. Díky tomu, že ve vztahu obsahuje hodnoty vodivosti, naopak není vhodná pro vodivé materiály, protože nelze v průběhu měření odlišit vodivost elektrolytu a vodivost danou povrchovou vodivostí materiálu. Porovnání hodnot získaných oběma rovnicemi pak poskytuje další údaje o vzorku, např. o jeho drsnosti, povrchové vodivosti, porozitě, botnavosti, atd. Povrchová vodivost je definována jako dodatková vodivost na povrchu způsobená hromaděním iontů na elektrické dvojvrstvě. Může být získána právě porovnáním hodnot získaných měřením proudového potenciálu a proudu ve známé, dostatečně malé štěrbině měřící cely [69,79,85,106-108].

Poměr A/L je dán rovnicí 3:

$$\frac{L}{A} = \kappa_B \cdot R, \tag{3}$$

kde R je odpor cely zahrnující vlastnosti měřící cely i elektrolytu.

Důležité je, aby při metodách streaming potential/current byly studované vzorky mechanicky a chemicky stabilní ve vodných roztocích používaných k experimentu. Geometrie cely, tedy i vzorku, musí být po celou dobu měření konstantní (to je problém např. u vzorků, které při kontaktu s elektrolytem botnají nebo naopak u vrstev, které se elektrolytem v průběhu měření odmývají). To je kontrolováno několikanásobným promýváním (rinsing) cely s rovnovážným průtokem při zvyšujícím se tlaku Δp v obou směrech do dosažení konstantní hodnoty před vlastním měřením [69,79,85,106-108]. Tento rinsing proces také přispívá k odstranění nežádoucích bublinek vzduchu z roztoku elektrolytu a z měřící cely. Jejich přítomnost se dá zjistit měřením proudového potenciálu/proudu v úzké cele při průtoku elektrolytu oběma směry. Jestliže se tyto hodnoty v průběhu měření liší, může to indikovat přítomnost bublinek v měřící cele.

Měření zeta potenciálu planárních vzorků je metoda intenzivně využívaná k analýzám a porovnání povrchově nemodifikovaných i modifikovaných materiálů. Dokáže spolehlivě určit změny povrchových vlastností před a po modifikaci a tedy potvrdit, zda byly aktivace či modifikace povrchů materiálů úspěšné [69,79,80-85,104].

Na stanovení zeta potenciálu polymerních folií má vliv celá řada faktorů. Hodnoty zeta potenciálu závisí na použité technice jejich stanovení [69,79,80-85,104] a na mnoha dalších parametrech a experimentálních podmínkách. Jsou to jednak vlastnosti elektrolytu (jeho typ, valence, koncentrace, pH, teplota), a dále vlastnosti měřeného materiálu, jeho chemie, polarita, drsnost, morfologie, porozita, botnavost, atd. [69,79,80-85,104].

Jak ukazují výsledky testování vlivu použitého elektrolytu, typ i koncentrace použitého elektrolytu ovlivňují stanovení zeta potenciálu [69,79,80-85,104]. Byly testovány různé polymery lišící se svou polaritou (polyethyleny - LDPE a HDPE, polyethyleneterefthalát - PET, polytetrafluoroethylen - PTFE, polystyren - PS, polypropylen - PP, polyamidy - PA6 a PA66, poly L-mléčná kyselina - PLLA, polymethylpenten - PMP, polyimidy - Upilex R, Upilex S a Kapton, polyaramid - PAr, polybutylenterefthalát - PBT, poly(ethylen-2,6-naftalen) - PEN, polymethylmetakrylát -PMMA, polykarbonát - PC a polytetrafluoroethylene s perfluorvinylovými postranními řetězci zakončenými skupinami sulfonové kyseliny - Nafion. A byly testovány roztoky eletroloytu KCl a NaCl o koncentraci 0,001 mol□dm-3, roztok KCl i pro koncentraci 0,005 mol□dm-3. Jak je z Obr. 4 patrné, hodnoty zeta pro stejné polymerní folie pro různé elektrolyty a různé koncentrace ukazují, že trend hodnot zeta potenciálu je ve všech použitých elektrolytech stejný, liší se pouze v absolutních hodnotách. Proto je třeba používat stále stejný elektrolyt i jeho koncentraci, abychom mohli výsledky porovnávat.



0,001 mol dm-3

Obr. 4-4 Hodnoty zeta potenciálu pro 21 testovaných polymerních folií stanovených metodou streaming current (HS) a streaming potential (FM) v 0,001 mol.dm⁻³ KCl, 0,005 mol.dm⁻³ KCl a 0,001 mol.dm⁻³ KNO3 (dle [69,79]).

Tato testování také ukázala, že je vhodné využívat obě dostupné metody stanovení a výpočtu zeta potenciálu, tedy metodu streaming current a streaming potential a obě výše zmíněné rovnice Helmholtzovu-Smoluchowskiho (1, HS) i Fairbrotherovu-Mastinsovu (2, FM). Porovnáním těchto dvou hodnot získáme další důležité informace o vlastnostech studovaných povrchů. V případě rozdílných hodnot získaných oběma metodami a rovnicemi nad rámec experimentální chyby tento rozdíl jasně indikuje např. zvýšenou drsnost či rozdílnou morfologii povrchu (FM > HS, čím

větší rozdíl, tím vyšší drsnost povrchu, jak bude diskutováno dále), vodivost povrchu (FM < HS, např. v případě modifikovaných substrátů, např. pokovených vrstev), nebo případnou nehomogenitu vzorku, atd.

Jak již bylo zmíněno výše, stanovení zeta potenciálu slouží k rychlému potvrzení úspěšnosti modifikací na povrchu substrátu. Např. v uvedené studii byl PP modifikován plazmatem (Ar⁺ plazma, Balzers SCD 050, výkon 8,3 W, doba expozice 120 s, při laboratorní teplotě). Jak je zřejmé z Obr. 4-4 (3. a 4. sloupečky v každém z obrázků), eletrokinetická analýza potvrzuje úspěšnou modifikaci povrchu plazmatem, dochází k dramatickým změnám chemie i náboje na povrchu, k jasné přítomnosti nových funkčních skupin na povrchu, které významně mění povrchový náboj, jak je patrné u uvedených hodnot pro nemodifikovaný PP (PP, 3. sloupce) a PP po působení plazmatu (PP modified by plasma 120 s, 4. sloupce).



Obr. 4-5 Závislost zeta potenciálu stanoveného metodou streaming current v 0,001 mol.dm⁻³ KCl na pH pro 9 polymerních folií a určení izoelektrického bodu IEB ($\zeta = 0 \text{ mV}$), (dle [79]).

Elektrokinetická analýza se také využívá ke stanovení tzv. izoelektrického bodu povrchů materiálů. Izoelektrický bod (IEB) je definován jako hodnota pH, při které je hodnota zeta potenciálu rovna nule, ζ =0. Tato charakteristika je důležitá opět z důvodu další aplikace studovaných materiálů a zejména jejich povrchů. Díky nulové hodnotě zeta potenciálu, tedy žádnému náboji na povrchu, můžeme zamezit některým nežádoucím jevům a adhezím na těchto površích (např. růstu mikroorganismů, adheze nežádoucích látek, apod.). IEB je studován pomocí stanovení zeta potenciálu povrchu materiálů v závislosti na pH, nejčastěji titrací 0,1 mol.dm⁻³ HCl v rozsahu pH 7.0-2,5. Stanovení IEB pro několik vybraných polymerních folií je ukázáno na Obr. 5. Jak je patrné, IEB všech studovaných polymerů [69,79] se pohybuje v rozmezí pH 3,7 až 4,2. Již dříve bylo pro některé polymery publikováno [80-82], že IEB má hodnotu pH ca 4.0.

Jak již bylo zmíněno, zeta potenciál je důležitým parametrem pro určení stability disperzních soustav. Pokud je absolutní hodnota zeta potenciálu vysoká, například 50 mV, disperze jsou velmi stabilní díky elektrostatickým odpudivým silám mezi částicemi. Naopak, je-li zeta potenciál nízký, částice koagulují velmi rychle, což způsobuje rychlou sedimentaci a zánik disperzního systému. Systémy s hodnotou zeta potenciálu kolem \pm 30 mV představují střední stabilitu, kolem \pm 50 mV dobrou stabilitu a $\geq \pm$ 60 mV pak vynikající stabilitu [80,87,89,110,111].

Jako příklad uvádíme zlaté nanočástice (AuNPs), které byly připraveny (i) chemickou syntézou z citrátu nebo (ii) metodou naprašování ze zlatého targetu [112] do roztoků polyethylen glykolu (PEG), pomocí Sputter Coater SCD 050 (BALTEC, Pfaeffikon Balzers, LI), s Au targetem (čistota 99,99 %, Safina a.s., CZ), za pokojové teploty. V případě přípravy (ii) byla použita následující media pro přípravu NPs: polyethyleneglykol (PEG, Mw = 400 g·mol⁻¹), polyethyleneglykol methylether thiol (PEG–SH, Mw = 800 g·mol⁻¹) a polyethyleneglykol methylether amin (PEG–NH₂, Mw = 500 g·mol⁻¹), Sigma-Aldrich.

Jak ukazuje Obr. 4-6, jsou-li AuNPs připraveny chemickou cestou, tj. bez jakékoli stabilizace či povrchové modifikace, jsou velmi NPs nestabilní. Obr. 4-6 vlevo ukazuje "čerstvě" připravené AuNPs a jejich hodnoty velikosti částic v nm a zeta potenciálu v mV, Obr. 4-6 vpravo pak tytéž částice po několika dnech. Již z Obr. 4-6 je zřejmé, že po několika dnech se v systému objevují velké agregáty, jak je patrné z přiložených hodnot velikosti částic, malé částice v řádech jednotek nm zcela vymizely, naopak vzrostl podíl velkých agregátů. O nestabilitě stárnoucích disperzí také svědčí hodnota zeta potenciálu, která po několika dnech zmenšila svou hodnotu z téměř -50 mV na téměř poloviční hodnotu.



Obr. 4-6 AuNPs připraveny chemickou syntézou z citrátu, vlevo čerstvé, vpravo několik dní staré, a jejich hodnoty velikosti částic a zeta potenciálu.

Naopak, jsou-li AuNPs připraveny metodou naprašování do roztoků PEG, které zároveň slouží jako stabilizační činidla, je situace zcela jiná [112]. Tab. 4-1 ukazuje hodnoty velikosti NPs a zeta potenciálu připravených vzorků AuNPs v jednotlivých testovaných roztocích. Zároveň byla testována stabilita stárnoucích vzorků AuNPs při pokojové teplotě. Jak je patrné, hodnoty zeta potenciálu se po dobu 14 dní prakticky nemění, což indikuje velmi dobrou stabilitu všech připravených systémů. Použité PEGy také mají vliv na stabilizaci částic v průběhu jejich vzniku a tvorbu NPs velmi malých rozměrů, jak je ukázáno též v Tab. 4-1. Touto metodou vznikají velmi malé částice o vysoké stabilitě v porovnání s chemickou syntézou.

Vzorek	Zeta potenciál (mV)		Velikost NPs (nm)
	1. den	14. den	
PEG	$-24,7 \pm 4,5$	$-23,2 \pm 7,5$	$5,9 \pm 1,9$
PEG-SH	$-29,2 \pm 1,6$	$-22,6 \pm 1,5$	$1,6 \pm 0,3$
PEG-NH ₂	$-47,0 \pm 1,3$	$-47,5 \pm 4,9$	$2,9 \pm 0,8$

Tab. 4-1 Zeta potenciál (mV) AuNPs připravených do roztoků PEG, PEG-SH a PEG-NH₂, a vliv stárnutí, 1. a 14. den od přípravy [112].

Elektrokinetická analýza také slouží k rychlé identifikaci změn na povrchu, případně i přítomnosti různých funkčních skupin na povrchu a případné orientaci chemických látek v průběhu roubování na povrchy substrátů [5,6] při chemických modifikacích povrchů. Jako příklad zde uvádíme roubování cysteaminu (HS-CH2-CH2-NH₂) na plazmaticky upravené různé polymery [5]. Jak je patrné, je to sloučenina s krátkým uhlovodíkovým řetězcem, která má 2 rozdílné funkční skupiny, aminoskupinu, -NH2 a thiolovou skupinu -SH. Aminoskupiny na površích jsou důležité v oblasti adheze a proliferace buněk na substráty, thiolová skupina pak hraje svou významnou roli v případech chemického roubování kovových částic, struktur či vrstev na površích substrátů. Různé polymery, PET, PTFE, polyvinyl fluorid - PVF, polyvinyliden fluorid -PVDF, PS, PLLA, HDPE a LDPE, a tkáňový polystyren - TCPS byly nejprve plazmaticky aktivovány (DC Ar plasma, Balzers SCD 050 při laboratorní teplotě, čistota Ar 99,997 %, průtok 0.3 l·s⁻¹, tlak 10 Pa, vzdálenost elektrod 50 mm, jejich plocha 48 cm², výkon 8,3 W, doba působení 240 s. Následně byly polymery roubovány vodným roztokem cysteaminu (2 hm. %, 2-aminoethanthiol, HS-(CH2)2-NH2, CYST) po dobu 24 hodin. Jak ukazuje Obr. 4-7, jak po plazmatu, tak po následném roubování CYST dochází k výrazným změnám chemie na povrchu testovaných polymerů. Elektrokinetická analýza v této práci poskytuje informace o povrchové chemii a povrchovém náboji. Působení plazmatu vede ke změnám povrchového náboje, chemie a polarity a také ke změně zeta potenciálu u všech testovaných substrátů. Výrazné změny jsou patrné zejména u PTFE, HDPE, PET a PLLA. Působení plazmatu způsobuje štěpení původních vazeb polymeru (např. C-H, C-C, C-O) a vytváření nových, reaktivních míst na povrchu polymeru ("volné" radikály, dvojné vazby a nové chemické skupiny, např. karbonylové, karboxylové a esterové skupiny) [5,6,113]. U testovaných polymerů vede působení plazmatu ke vzniku nových skupin obsahujících kyslík na povrchu (zejména skupiny -C=O, -COOH, -COO-, -OH) [5,6,113] a následně ke zvýšení povrchové polarity a zároveň jsou to nová, reaktivní místa na povrchu pro následné chemické naroubování testované látky, cysteaminu.

Výraznější výsledky jsou pak získány po roubování CYST. Nejdramatičtějšího posunu hodnoty zeta potenciálu k méně záporným hodnotám bylo dosaženo u nepolárních polymerů (PTFE a HDPE), což indikuje přítomnost většího množství skupin s kladnějším nábojem, tedy -NH2 skupin na povrchu, zatímco u některých polárních polymerů (PET a PLLA) zůstává zeta potenciál po roubování CYST téměř nezměněn.



Obr. 4-7 Hodnoty zeta potenciálu testovaných polymerních folií, zelené sloupce značí nemodifikované polymery, vínové sloupce polymery po působení plazmatu a modré sloupce po roubování cysteaminu [5].

Rozdílné chování těchto dvou skupin polymerů může být způsobeno: (i) odlišným množstvím roubovaného cysteaminu a také (ii) odlišným způsobem preferenčních vazeb cysteaminu (přes -SH nebo -NH₂ skupinu) na povrch. Výsledky ukazují, že na některých polymerech, jako PTFE, PS, PVF, PVDF je CYST vázán přednostně přes -SH skupinu k povrchu a -NH₂ skupina zůstává "volná" nad povrchem. Tato orientace CYST způsobuje kladnější náboj na povrchu v přítomnosti vodného roztoku KCl (-NH₂ + H₂O \rightarrow -NH₃+ + OH-) a v důsledku toho se zeta potenciál mění k méně záporným, až kladnějším hodnotám zeta potenciálu [5] v porovnání s původními nebo i plazmaticky modifikovanými polymery. Naopak, např. u PET a PLLA není pozorována žádná preferenční vazba cysteaminu na těchto polymerech (tj. poměr vazeb -SH/-NH₂ je patrně 1/1). Cysteamin se na tyto polární polymery váže bez preference přes –SH a –NH₂ skupiny se stejnou frekvencí.

Tyto výsledky jsou důležité z hlediska následných adhezí, např. AuNPs (které se váží chemicky k volným -SH skupinám) nebo buněk (ty naopak adherují snáze k volným -NH₂ skupinám elektrostatickou interakcí). Je-li na povrchu větší množství volných -SH skupin, může docházet k chemickému navázání zlatých částic, struktur či vrstev. Naopak, je-li na povrchu větší množství volných aminoskupin -NH₂, pak takový povrch může být atraktivní pro adhezi buněk, protože většina buněk nese na svém povrchu záporný náboj. Jak ukazují výsledky adhezí a proliferací např. hladkých svalových buněk (vascular smooth muscle cells, VCMS) [5] na Obr. 4-8, na nemodifikovaných polymerech (1. sloupec) buňky adherují velmi nerady, po 6 dnech (2. sloupec) částečně proliferují na PLLA, na inertním hydrofobním PTFE však téměř nikoli. Následná úprava plazmatem a zejména roubování cysteaminu, která na povrchu "dodává" důležité amino -NH₂ skupiny, má však výrazně příznivý účinek na následnou proliferaci buněk, a to i zejména na původně inertním PTFE (3. sloupec, čerstvě nasazené, 4. sloupec 6. den po nasazení).



Obr. 4-8 Fotografie VCMS adherovaných (1. den) a proliferovaných (6. den od nasazení) na nemodifikovaném PLLA a PTFE (první dva sloupce vlevo) a na površích plazmatem ošetřených a roubovaných cysteminem (poslední dva sloupce) [5].

Další možnost využití elektrokinetické analýzy pro studium změn povrchových vlastností modifikovaných substrátů je např. pro identifikaci růstu kovových struktur či vrstev na povrchu materiálů [114]. Byly studovány změny morfologie povrchu, plošný odpor a další povrchové vlastnosti nanostruktur zlata a nanovrstev na povrchu PTFE. Nanostruktury a navovrstvy Au byly naprášeny na PTFE (Balzers SCD 050, Au terč, DC Ar plazma, čistota plynu 99,995 %, výkon 7,5 W, doba naprašování 0–550 s. Poté byly připravené vzorky se zlatými nanostrukturami podrobeny žíhání na vzduchu při 300°C, rychlost ohřevu 5°C/min, žíhané vzorky byly ponechány na vzduchu, aby vychladly na pokojovou teplotu (RT). Výsledky korelace mezi hodnotou zeta potenciálu a plošným odporem jsou patrné z Obr. 4-9.



Obr. 4-9 Hodnoty zeta potenciálu (vlevo) a plošného odporu (vpravo) PTFE se zlatými nanostrukturami a nanovrstvami připravených při pokojové teplotě a po žíhání různými teplotami (100°C červená čára, 200°C zelená čára, 300°C, modrá čára). Zeta potenciál byl stanoven pouze pro vzorky nanesené zlatem při RT a při 300°C (dle [114]).

Jak je patrné z Obr. 4-9 vpravo, závislost elektrického plošného odporu zlatých nanostruktur na jejich tloušťce před a po žíhání (při 100, 200 a 300°C) ukazuje, že pro čerstvě naprášené nanostruktury a vrstvy (v závislosti na délce naprašování, tedy tloušťce vrstvy) křivka dramaticky klesá již pro tloušťky ca 10 až 15 nm, kdy tedy na povrchu vzniká kovová, souvisle vodivá vrstva Au. Žíhání při teplotách pod 200°C způsobuje pouze mírný posun křivky odporu směrem k silnějším vrstvám. Přechod z elektricky nespojité na elektricky spojitou vrstvu v případě vzorků žíhaných při nízké teplotě je pozvolnější a nastává mezi efektivními tloušťkami vrstvy od 10 do 20 nm. Po žíhání při 300 °C je pozorována dramatická změna křivky závislosti plošného odporu. Žíhané vrstvy jsou elektricky nespojité až do efektivní tloušťky Au 70 nm, nad kterou se vytváří spojité pokrytí a překonává se perkolační mez. S těmito výsledky velmi dobře koreluje právě elektrokinetická závislost prezentovaná na Obr. 4-9 vlevo. Pro naprášené velmi tenké zlaté nanostruktury se hodnoty zeta potenciálu blíží potenciálu původního PTFE díky nespojitému pokrytí povrchu PTFE zlatem. Pro silnější vrstvy však hodnoty zeta potenciálu prudce klesají k zápornějším hodnotám rychle a pro tloušťky nad 20 nm zůstávají téměř konstantní, což ukazuje na celkové pokrytí povrchu

substrátu zlatem. U žíhaných vzorků je závislost zeta potenciálu na tloušťce vrstvy zcela odlišná. Je patrné, že žíhání vede k výrazným změnám zeta potenciálu k méně záporným hodnotám pro velmi tenké vrstvy. Toto zvýšení může být způsobeno k tepelné degradaci PTFE doprovázené produkcí polárních, kyslíkatých skupin na povrchu polymeru, a k nespojitým zlatým strukturám na povrchu. Pro střední tloušťky v rozsahu od 20 do 70 nm zůstává zeta potenciál beze změny a pro silnější vrstvy se mění k zápornějším hodnotám v důsledku tvorby souvislého pokrytí zlatem.

Z průběhu křivek je zřejmé, že průběh zeta potenciálu a plošného odporu v závislosti na tloušť ce zlatých nanostruktur a nanovrstev velmi dobře korelují. Elektrokinetická analýza tedy může být použita i pro stanovení změn na povrchu kovem deponovaných substrátů [114].

Výhodou elektrokinetické analýzy, oproti jiným metodám, které poskytují podobné informace o površích materiálů je její rychlost, jednoduchost a spolehlivost. Nevýhodou je, že nelze stanovovat vzorky, které podléhají rozpouštění, botnání nebo vymývání při kontaktu s elektrolytem.

4.3.2 Stanovení specifického povrchu a porozity materiálů

Velmi důležitým parametrem mnoha připravovaných materiálů pro různé aplikace je jejich specifický povrch a porozita, tedy velikost a množství (objem) pórů. Pevné látky vykazují drsnost a morfologii a mohou obsahovat póry. Takové materiály pak vykazují tzv. *vnější povrch* (viditelná část povrchu, geometrický povrch částice nebo tělesa) a případně *vnitřní povrch* (povrch všech pórů, trhlin, nerovností, které jsou součástí materiálu). *Celkový povrch* materiálu je dán součtem povrchů vnějšího a vnitřního. Má velký význam zejména v oblasti sorpce různých látek, barev, plynů, škodlivin na povrchy, pro vývoj katalyzátorů (pro heterogenní katalýzu), léčiv, stavebních a adsorpčních materiálů, keramiky, práškových materiálů, pigmentů. Je to jeden z parametrů úspěšné sorpce, např. škodlivin, čím větší povrch, tím může být větší množství nasorbované (zachycené) látky na něj. Celkový povrch se uvádí jako tzv. specifický povrch vztažený na hmotnostní jednotku, např. m².g⁻¹. Nepórézní látky mívají malý vnější *specifický povrch* a nevykazují vnitřní povrch. Porézní látky mají naopak velký zejména vnitřní povrch, který může tvořit 50 i více % celkového povrchu [115-117].

Samotný pór je definován jako dutina nebo kanálek v objemu pevné látky, jehož hloubka je větší než šířka. Tím se odlišuje od jiných prohlubní a nerovností na povrchu materiálu. Póry lze rozdělit z několika hledisek, nejčastěji z hlediska velikosti pórů nebo jejich tvaru. Co se týká velikosti pórů, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [118] klasifikuje rozměr pórů jako jejich vnitřní šířku (šířka pórů v případě

cylindrických pórů je jejich průměr) a dělí póry na: (i) mikropóry (d > 2 nm), ty se dále dělí na semimikropóry (0,7 – 2 nm) a ultramikropóry (< 0,7 nm); (ii) mezopóry (2-50 nm); (iii) makropóry (d > 50 nm). Někdy je též užíván pojem nanopóry. Velmi důležitý je však i tvar pórů (Obr. 4-10). Materiály mohou obsahovat póry zcela uzavřené (Obr. 4-10 a), uzavřené na 1 straně (Obr. 4-10 b, e, f), či otevřené (Obr. 4-10 c), mohou mít tvar kapilární (Obr. 4-10 c, e, f), kónický (Obr. 4-10 d), zkumavkový (Obr. 4-10 f), lahvičkovitý (Obr. 4-10 b). Pokud je materiál pórezní, většinou obsahuje póry různých tvarů a velikostí [119]. Právě velmi malé póry, o rozměrech v jednotkách nm nebo lahvičkovité póry mohou hrát významnou roli zejména proto, že se v nich uplatňují různé kapilární jevy [115-117]. Ty pak mohou mít vliv na rozdílný průběh adsorpce a následné desorpce vlivem kondenzací plynů (děje nad zakřiveným rozhraním) [115-117].



Obr. 4-10 Popis pórů dle jejich tvaru a dostupnosti: (a) uzavřené póry; (b) a (f) otevřené jen na jednom konci (slepé póry); (c) a (d) otevřené póry; (e) otevřené na obou koncích (průchozí póry) [119].

Pro stanovení velikosti povrchu se používá řada metod, např. kalorimetrické metody, kdy se měří velikost tepla spotřebovaného k adsorpci, velikost tepla je úměrná velikosti povrchu nebo Optické metody (mikroskopie výbrusů materiálu). Nejčastěji se však využívá adsorpce inertního plynu (Ar, H₂, N₂, ..) nebo adsorpce z kapalných roztoků (organická barviva, jejich úbytek se určuje kolorimetricky jako změna intenzity zbarvení), někdy se používá sorpce Hg. Pro stanovení velikosti pórů se mohou používat optické metody (mikroskopie výbrusů materiálu) [115-117]. Metody adsorpce plynu jsou založeny na tom, že uvedeme-li plyn nebo páru do styku s tuhou látkou, která byla předtím evakuována, dojde obvykle k poklesu tlaku, způsobenému úbytkem molekul z plynné fáze v důsledku jejich nasorbování na/do tuhé látky. Příčina může být dvojí: (i) buď se molekuly plynu zachytí v nenasyceném silovém poli molekul v povrchu tuhé fáze, pak mluvíme o adsorpci, která je záležitostí fázového rozhraní nebo procházejí rozhraním mezi plynem a tuhou fází nebo (ii) vstupují do tuhé fáze a pronikají difúzí do jejího nitra, kde vytvářejí buď pravý tuhý roztok, nebo vstupují do chemické reakce. Takový děj se nazývá absorpce a probíhá v celé tuhé fázi. Pokud probíhají oba děje současně, mluvíme o sorpci [115-117].

Měřením velikosti povrchu a porozity pomocí adsorpce plynu nelze získat informaci o vnitřních uzavřených pórech, které samozřejmě také ovlivňují materiálové vlastnosti pevné látky. Jestliže je zřejmé, jakou plochu zaujme molekula plynu za daných podmínek v adsorbovaném stavu, a zjistí-li se množství plynu adsorbované na známém množství zkoumaného vzorku, lze vypočítat počet nasorbovaných molekul a z toho pak specifický povrch vzorku, který není možné u jemně pórovitých látek zjistit jiným způsobem. Využitím tohoto jevu lze vytvořit experimentální křivku, tzv. adsorpční izotermu, udávající závislost objemu adsorbovaného plynu na jeho rovnovážném tlaku při konstantní teplotě. Adsorpce je důsledkem účinku povrchové energie podobně jako povrchové napětí. V objemu materiálu jsou všechny vazby atomů (iontové, kovalentní, kovové) zaplněny. Ale atomy na (čistém) povrchu nemají zaplněné všechny vazby, protože nejsou plně obklopeny ostatními atomy. Síly, které poutají molekuly plynu k povrchu vzorku, mohou být interakcemi fyzikálními a/nebo chemickými. Inertní nebo málo reaktivní plyny, např. argon, dusík a krypton, jsou na povrchu pevné látky vázány slabými interakcemi, nejčastěji van der Waalsovými silami. Adsorpce vyvolaná těmito silami se nazývá fyzikální adsorpce (fyzisorpce, FA) a vyznačuje se poměrně nízkými hodnotami adsorpční energie, adsorpční tepla jsou také velmi nízká. Díky své podstatě je FA nespecifická a probíhá na celém povrchu látek, navíc na první vrstvu mohou adherovat další vrstvy a vzniká tedy vícevrstvá adsorpce, je reverzibilní (změnou vnějších podmínek lze adsorbované látky opět desorbovat). Mezi povrchem a plynem jde o slabé interakce s dlouhým dosahem, adsorpční rovnováha se ustavuje velmi rychle, a to jak při zvyšování tlaku plynu, tak i při jeho snižování. Měřitelnost množství adsorbovaného plynu lze zajistit jen při velmi nízkých teplotách, nejčastěji se využívá sorpce dusíku [115-117].

Pokud se mezi sorbovaným plynem nebo kapalinou a povrchem pevné látky vytváří pevnější interakce na bázi chemické vazby, pak mluvíme o chemické adsorpci

(chemisorpci, CHA) [115-117]. Je tedy z toho důvodu velmi specifická (vazba může vznikat jen na určitých místech, aktivních místech na povrchu, jen mezi určitými molekulami), např. např. při adsorpci vodíku na některé kovy (platinu, paladium, měď a nikl) dochází k vytvoření chemické vazby za tvorby sloučenin typu hydridů. Díky tomu je tedy jednak nevratná a zároveň může vznikat pouze jedna vrstva. Jakmile se "zasytí" aktivní místa, jsou již obsazena a nemůže se chemicky vázat žádná další molekula, je tedy monovrstvá. Vzniká-li více vrstev, pak chemisorbovaná je pouze první z nich, další vznikají již jen díky fyzikální sorpci. Množství adsorbovaného plynu je, stejně jako u FA, nepřímo úměrné teplotě. Nejčastěji se využívá sorpce H₂, CO, O₂, NO. Rozdíly mezi FA a CHA jsou patrné v Tab. 4-2.

Fyzikální adsorpce	Chemisorpce	
Připomíná kondenzaci par, adsorpční tepla velmi nízká	Připomíná chemickou reakci	
Jsou slabě exotermní (10-40 kJ·mol ⁻¹)	Mohou být silně exotermní (až 400 kJ·mol ⁻¹)	
Aktivační energie je nulová	Aktivační energie je významná	
Není selektivní, je nespecifická	Je selektivní, specifická	
Tvoří více vrstev, je vícevrstvá	Tvoří jedinou vrstvu, je monovrstvá	
Je rychlá a vratná (reverzibilní)	Je pomalá a nevratná (irreverzibilní, nereverzibilní)	

Tab. 4-2 Nejdůležitější rozdíly mezi fyzikální a chemickou adsorpcí.

Při adsorpci se mezi adsorbovanou vrstvou a plynnou fází dříve nebo později ustaví rovnováha. Množství adsorbovaného plynu je za konstantní teploty závislé na tlaku adsorbujícího plynu. Rovnovážné množství adsorbovaného plynu, a je vyjadřováno buď jako látkové množství, n, hmotnost, m nebo objem plynu, v [115-117]. Vzájemná závislost adsorbovaného množství na stavových proměnných, tlaku, p a teplotě, T bývá vyjadřována několika závislostmi: (i) adsorpčními izotermami: a = a(p) za konst. T, kde a je buď množství (mol·g⁻¹ nebo g·g⁻¹, popř. v objemových jednotkách cm³·g⁻¹); (ii) adsorpčními izobarami: a = a(p) za konst. p; případně (iii) adsorpčními izosterami: p = p(T) za konst. a. Nejčastěji se používají adsorpční izotermy. Vyjadřují závislost rovnovážného adsorbovaného množství, a na rovnovážném tlaku, p při konstantní teplotě, T. Různé tvary těchto křivek nám dávají odpověď i na to, jak adsorpce probíhá, zda je na počátku rychlá, či pomalá, zda se jedná o monovrstvou či vícevrstvou adsorpci, zda se jedná i pórezní materiály, které obsahují malé póry, u kterých se uplatňují kapilární kondenzace. Adsorpce je často následována i desorpcí a sleduje se "zpětná" desorpční izoterma. Z případné hystereze adsorpční a desorpční křivky lze pak analyzovat velikosti a distribuci velikostí přítomných pórů. Nejčastěji se zmiňují Freundlichova, Langmuirova a tzv. BET izoterma. Freundlichova izoterma má asymptotické maximum, proto se vzrůstající teplotou roste adsorbované množství mnohem pomaleji a pro dosažení maxima je potřeba vyššího tlaku, popisuje tedy dobře adsorpce, které probíhají zpočátku velmi rychle. Langmuirova izoterma nejlépe popisuje systémy, kde se vytváří monovrstva, je tedy vhodná pro popis CHA. Nejčastěji se používá tzv. izoterma BET, kterou odvodili Brunauer, Emmet a Teller a je velmi vhodná pro různé typy vícevrstvých adsorpcí [115-117,120].

Pro analýzu velikosti pórů slouží porovnání křivek adsorpce a desorpce, z jejich hystereze. Při analýze se využívá kapilární kondenzace a použití Kelvinovy rovnice umožňující výpočet tlaku par nad zakřiveným rozhraním. Díky tomu lze určit rozdělení (distribuci) objemu nebo plochy pórů, Nejčastěji se k tomu využívá modelů BJH (Barrett, Joyner, Halenda) nebo DFT (Density Functional Theory) [121].

Analýza velikosti povrchu a objemu pórů nám opět pomáhá v materiálovém výzkumu získat informace o tom, k čemu dochází na povrchu materiálu při různých typech modifikací, zda vedou ke zvětšení povrchu, zvětšení objemu pórů či naopak. Příkladem může být výzkum, kdy byly uhlíkaté částice chemicky modifikovány různými typy aminosloučenin. K modifikaci byly použity různé aminosloučeniny s rozdílnou velikostí a geometrií molekul [67,122-125]. Jak ukazují výsledky studia specifického povrchu a objemu pórů metodami BET a BJH pro uhlíkaté částice modifikované dvěma rozdílnými aminosloučeninami, ethylenediaminem, ED nebo triethylenetetraminem, TET na Obr. 1-11, největší specifický povrch a objem pórů vykazují samotné uhlíkaté částice. Modifikací aminosloučeninami dochází ke zmenšování velikosti povrchu a výraznému snížení objemu pórů. Tento efekt je patrný zejména pro ED. Z toho je patrné, že tyto molekuly, které jsou "malé" a mají jednoduchou, lineární geometrii, mají tendence "zalézat" zejména do pórů a ucpávat je, proto dochází k velkému snížení objemu pórů, zatímco TET, jako prostorově výraznější molekula, se váže více na povrch a méně do pórů, jak ukazuje Obr. 1-11 vpravo.

Tomu odpovídají i následně stanovené hodnoty zeta potenciálu. Pro čisté uhlíkaté částice vykazují hodnotu $\zeta = -10,5$ mV, pro částice modifikované ED $\zeta = 15,9$ mV a pro částice modifikované TET $\zeta = 21,3$ mV. Částice modifikované pomocí TET tedy vykazují kladnější náboj na povrchu, tedy větší množství aminoskupin -NH₂ na povrchu, což opět potvrzuje výsledky analýzy BET a BJH, že v případě TET je na povrchu větší množství naroubované látky (viz Obr. 1-11 vpravo).


Obr. 4-11 Hodnoty specifického povrchu vyhodnocené izotermou BET (černé body) a objemu pórů (červené body) vyhodnocené metodou BJH pro nemodifikované uhlíkaté částice (C), částice modifikované ethylenediaminem (C-ED) nebo triethylenetetraminem (C-TET), vpravo grafické znázornění roubování sloučenin ED a TET do pórů a na povrch částic.

Jak již bylo zmíněno, má specifický povrch a objem pórů velký význam např. v oblasti sorpcí a záchytu škodlivin ze životního prostředí. Jednou ze studií byla práce, která v sobě zahrnovala návrh komplexního přístupu k řešení dvou aktuálních problémů: recyklace odpadů polyethylentereftalátu (PET) a odstranění toxických insekticidů z vody. Pro přípravu vzorků byl použit odpadní PET (z PET lahví) a na něm se byla připravena vrstvy MOF [126] (metal organic framworks) UiO-66. Tento připravený sorbent byl studován mnoha dostupnými metodami (FTIR, XPS, SEM, AFM, atd.). Na površích byl též studován vliv povrchové modifikace na velikost specifického povrchu a následně byly vzorky testovány na schopnost záchytu, a tedy odstranění imidaklopridu z vody. Připravený kompozitní sorbent (PET@UiO-66) přinesl značné technické výhody v porovnání s běžnými, používanými sorbenty, jako jsou udržitelná a levná příprava; vysoká adsorpční kapacita a rychlost; stabilita a recyklovatelnost; 100krát zvýšená propustnost kompozitu v porovnání s původními prášky, jak samotného PET, tak samotného UiO-66. Navržený design a technologická relevance můžou být základem pro další rozvoj chytrého využití odpadů pro udržitelné funkční materiály.

Stanovení specifického povrchu a porozity ukázalo [126], že dochází k výrazným změnám ve velikosti povrchu a objemu pórů, což má vliv na následnou sorpci škodlivin. Zatímco čistý, původní PET vykazoval velmi nízkou hodnotu specifického povrchu, $4,5\pm0,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ určenou pomocí sorpce dusíku. Byl-li povrch PET chemicky aktivován a modifikován (hydrolýzou pomocí HNO₃), jeho povrch vzrostl na hodnotu 15,8±2,5 m²·g⁻¹, a po následném růstu pórézní vrstvy UiO-66 na povrchu vzrostl na hodnotu 27,9±1,3 m2·g⁻¹, tedy několikanásobně došlo k nárůstu specifického povrchu v porovnání s původním PET. Podobně došlo k nárůstu porozity [126], tedy objemu pórů, kdy pro čistý PET byl objem pórů 0,003±0,001 cm³·g⁻¹, pro hydrolyzovaný PET měl hodnotu 0,009±0,003 cm³·g⁻¹ a pro PET s pórézní vrstvičkou UiO-66 již hodnotu 0,026±0,005 cm³·g⁻¹, tedy objem pórů a tedy sorpční kapacita vzrostla dokonce řádově. Při následném testování sorpce imidaklopridu se ukázalo, že toto navýšení velikosti povrchu a objemu pórů velmi příznivě ovlivňuje sorpční kapacitu, která v případě PET s vrstvou UiO-66 vzrostla o několik řádů v porovnání s čistým, ale i jen hydrolyzovaným PET, jak ukazuje Obr. 1-12.



Obr. 4-12 Vliv počáteční koncentrace na adsorpci imidaklopridu, porovnání pro hydrolyzovaný PET a PET s vrstvou UiO-66 (zpracováno dle [126]).

Další studií byl vývoj kompozitního materiálu na bázi vodivých polymerů s paramagnetickými vlastnostmi [127]. Makroporézní melaminová houbička byla podrobena reakci s pyrolem za vzniku melaminu pokrytého polypyrolem (PPy), následně byla roubována roztokem s obsahem FeCl2 a FeCl3 za vzniku magnetitu. Vznikl tak kompozit melamine/polypyrrol/magnetit který vykazuje jednak vodivost, a zároveň paramagnetické chování. Klíčovou roli pro povrchové vlastnosti a sledované chování hrají opět specifický povrch a objem pórů. Jak ukazuje Tab. 4-3, modifikace melaminové houbičky polypyrolem a následně magnetitem vede k řádovému navýšení velikosti povrchu a objemu pórů v porovnání s nemodifikovanou houbičkou [127].

Vzorek	Specifický povrch (m ² ·g ⁻¹)	Objem pórů (cm ³ ·g ⁻¹)
Melanim	$39,2\pm0,5$	$0,071 \pm 0,001$
Melamin/PPy	$118,9 \pm 0,8$	$0,081 \pm 0,002$
Melamin/PPy/magnetit	$121,8 \pm 8,7$	$0,102 \pm 0,011$

Tab. 4-3 Specifický povrch a objem pórů nemodifikované a modifikované melaminové houbičky [127].

Závěr

Tato kapitola shrnuje některé poznatky z oblasti přípravy a charakterizace nanostrukturovaných povrchů pro vývoj materiálů vhodných a využitelných v mnoha oblastech běžného života, průmyslu, výzkumu, medicíny, atd. Jsou zde diskutovány různé postupy možných aktivací a modifikací povrchů substrátů a metody charakterizací těchto materiálů před a po jednotlivých krocích modifikace.

Následně jsou zmíněny dvě velmi důležité povrchové vlastnosti pro využití materiálu a to: (i) elektrokinetická analýza, která poskytuje informace o polaritě, chemii, ale zejména náboji na povrchu materiálu, což jsou informace velmi důležité zejména pro oblast následných adhezí na povrchy substrátů; (ii) dále je zmiňována možnost určení velikosti povrchu a porozity materiálů, což je vlastnost velmi důležitá v oblasti vývoje katalyzátorů či materiálů určených pro sorpce a záchyt škodlivin, např. ze životního prostředí.

Nanostrukturované materiály připravené zmíněnými metodami mají velmi široké uplatnění v mnoha oblastech. Zmíněné metody elektrokinetická analýza a studium specifického povrchu a porozity materiálu jsou klíčovými metodami charakterizace takto připravených nanostrukturovaných materiálů.

Literatura

- V. Švorčík, V. Kotál, P. Slepička, O. Bláhová, M. Špírková, P. Sajdl, V. Hnatowicz, Nucl. Instrum. Meth. B 244, 365 (2006).
- [2] V. Kotál, V. Švorčík, P. Slepička, O. Bláhová, P. Šutta, V. Hnatowicz, Plasma Process. Polym. 4, 69 (2007).
- [3] L. Bačáková, V. Švorčík, *Cell Colonization Control by Physical and Chemical Modification of Materials*, Nova Science Publishers, Inc. (2008).
- [4] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, Nucl. Instrum. Meth. B 208, 281 (2003).
- [5] Z. Kolská, A. Řezníčková, M. Nagyová, N. Slepičková Kasálková, P. Sajdl,
 P. Slepička, V. Švorčík, Polym. Degrad. Stabil. 101, 1 (2014).
- [6] S. Lupínková, K. Výborný, M. Benkocká, Z. Kolská, N. Slepičková Kasálková, V. Švorčík, Chem. Listy 108, s237 (2014).
- [7] S. Guruvenket, G.M. Rao, M. Komath, A.M. Raichur, Appl. Surf. Sci. 236, 278 (2004).
- [8] E. Kraus, L. Orf, B. Baudrit, P. Heydemeyer, M. Bastian, R. Bonenberger, L. Starostina, O. Stoyanov, Appl. Surf.Sci. 371, 365 (2016).
- [9] C. Sarra-Bournet, S. Turgeon, D. Mantovani, G. Laroche, Plasma Process. Polym. 3, 506 (2006).
- [10] C.M. Chan, T.M. Ko, H. Hiraoka, Surf. Sci. Rep. 24, 3 (1996).
- [11] P. Slepička, S. Trostová, N. Kasálková Slepičková, Z. Kolská, P. Sajdl, V. Švorčík, Plasma Process. Polym. 9, 197 (2012).
- [12] J.M. Goddard, J.H. Hotchkis, Prog. Polym. Sci, 32, 698 (2007).
- [13] J. Shin, X. Liu, N. Chikthimmah, Y.S. Lee, Appl. Surf. Sci. 386, 276 (2016).
- [14] P. Slepička, O. Neděla, J. Siegel, R. Krajcar, Z. Kolská, V. Švorčík, EXPRESS Polym. Lett. 8(7), 459 (2014).
- [15] D. Fajstavr, I. Michaljaničová, P. Slepička, O. Neděla, P. Sajdl, Z. Kolská, V. Švorčík, React. Funct. Polym. 125, 20 (2018).
- [16] S. Lupínková, M. Benkocká, J. Braborec, J. Matoušek, K. Kolářová, M.G.S. Londesborough, Z. Kolská, Czech. Chem. Soc. Symp. Ser. 14, 19 (2016).
- [17] M. Benkocká, T. Knapová, J. Braborec, J. Matoušek, H. Černá, M.S.G. Londesborough, V. Švorčík, Z. Kolská, *Chem. Listy 109*, 960 (2015).
- [18] M. Razavizadeh, M. Jamshidi, Appl. Surf. Sci. 379, 114 (2016).
- [19] Z. Kolská, M. Benkocká, T. Knapová, N. Slepičková Kasalková, K. Kolařová, P. Slepička, V. Švorčík, Manufact. Technol. 16, 949 (2016).
- [20] B. Kordoghli, R. Khiari, M.F. Mhenni, F. Sakli, M.H. Belgacem, Appl. Surf. Sci. 258, 9737 (2012).

- [21] B. Kordoghli, R. Khiari, H. Dhaouadi, M.H. Belgacem, M.F. Mhenni, F. Sakli, Colloids and Surfaces A *441*, 606 (2014).
- [22] G.E. Tiznado-Orozco, J. Reyes-Gasga, F. Elefterie, C. Beyens, U. Maschke, E.F. Brès, Mat. Sci. Eng. C-Mater. 57, 133 (2015).
- [23] V. Neubertová, T. Knapová, M. Kormunda, Z. Kolská, Chem. Listy 112(5), 324 (2018).
- [24] V. Švorčík, Z. Kolská, T. Luxbacher, J. Mistrík, Mater. Lett. 64, 611 (2010).
- [25] K. Merret, R.M. Cornelius, W.G. McClung, L.D. Unsworth, J. Biomater. Sci.-Polym. Ed. 13, 593 (2002).
- [26] P. Slepička, J. Siegel, O. Lyutakov, V. Švorčík, Chem. Listy 106, 875 (2012).
- [27] J. Siegel, A. Řezníčková, A. Chaloupka, P. Slepička, V. Švorčík, Radiat. Eff. Def. Sol. 163, 779 (2008).
- [28] B. Reisinger, M. Fahrner, I. Frischauf, S. Yakunin, V. Švorčík, H. Fiedorowicz, A. Bartnik, C. Romanin, J. Heitz, Appl. Phys. A 100, 511 (2010).
- [29] A. Řezníčková, Z. Novotná, Z. Kolská, P. Ulbrich, V. Švorčík, Chem. Listy 108, 865 (2014).
- [30] K.M. Ashley, J.C. Meredith, E. Amis, D. Raghavan, A. Karim, Polymer 44, 769 (2003).
- [31] K. Savaram, M. Kalyanikar, M. Patel, R. Brukh, C.R. Flach, R. Huang, M.R. Khoshi, R. Mendelson, A. Wang, E. Garfunkel, H. He, Green Chemistry 17, 869 (2015).
- [32] M. Nagyová, A. Řezníčková, Z. Kolská, N. Slepičková Kasálková, P. Slepička, V. Švorčík, Chem. Listy 108, s241 (2014).
- [33] Z. Novotná, Z. Kolská, P. Slepička, N. Slepičková Kasálková, D. Fajstavr, L. Bačáková, V. Švorčík, Chem. Listy 115(12), 634 (2021).
- [34] A. Řezníčková, Z. Kolská, V. Hnatowicz, P. Stopka, V. Švorčík, Nucl. Instrum. Meth. B 269(2), 83 (2011).
- [35] V. Švorčík, Z. Kolská, O. Kvítek, J. Siegel, A. Řezníčková, P. Řezanka, K. Záruba, Nanoscale Res. Lett. 6, 607 (2011).
- [36] Z. Kolská, A. Řezníčková, V. Hnatowicz, V. Švorčík, Vacuum 86(6) SI, 643 (2012).
- [37] P. Slepička, S. Rimpelová, N. Slepičková Kasálková, D. Fajstavr, P. Sajdl, Z. Kolská, V. Švorčík, Nanomaterials 11(1), čl. č. 182 (2021).
- [38] P. Juřík, P. Slepička, Z. Kolská, N. Slepičková Kasálkova, V. Švorčík, Chem. Listy 114(12), 804 (2020).
- [39] A. Řezníčková, A. Chaloupka, J. Hertz, Z. Kolská, V. Švorčík, Surf. Interf. Anal. 44, 296 (2012).
- [40] I. Michaljaničová, P. Slepička, M. Veselý, Z. Kolská, V. Švorčík, Mater. Lett, 144, 15 (2015).
- [41] D. Fajstavr, P. Slepička, Z. Kolská, V. Švorčík, Chem. Listy 112(11), 762 (2018).
- [42] V. Neubertová, T. Knapová, M. Kormunda, Z. Kolská, Chem. Listy 112(5), 324 (2018).

[43]	T. Knapová, J. Matoušek, K. Kolářová, P. Slepička, V. Šícha, J. Trog, Z. Kolská, Chemistryselect 4(14), 4382 (2019).
[44]	T. Silovska, J. Matousek, D. Fajstavr, V. Svorcik, Z. Kolska, Mater. Lett. 277, čl. č. 128274 (2020).
[45]	S. Lupinkova, M. Kaimlova, M. Kormunda, Z. Kolska, Surf. Interf. Anal. 53(1), 108 (2021).
[46]	Z. Kolská, R. Polanský, P. Prosr, M. Zemanová, P. Ryšánek, P. Slepička, V. Švorčík, Mater. Lett. 214, 264 (2018).
[47]	M. Benkocká, S. Lupínková, T. Knapová, K. Kolářová, J. Matoušek, P. Slepička, V. Švorčík, Z. Kolská, Mater. Sci. Eng. C 96, 479 (2019).
[48]	H. Idriss, Z. Kolská, O. Lyutakov, V. Švorčík, Chem. Listy 115(11), 609 (2021).
[49]	R. Krajcar, O. Lyutakov, Z. Kolská, V. Švorčík, Chem. Listy 114(11), 770 (2020).
[50]	N. Slepičková Kasálková, P. Slepička, Z. Kolská, P. Hodačová, Š. Kučková, V. Švorčík, Nanosc. Res. Lett. 9, 161 (2014).
[51]	Z. Kolská, J. Matoušek, P. Čapková, B. Braborec, H. Černá, M. Benkocká, M.G.S. Londesborough, Appl. Clay Sci. 118, 295 (2015).
[52]	A. Reznickova, Z. Kolska, M. Orendac, E. Cizmar, P. Sajdl, V. Svorcik, Appl. Surf. Sci. 379, 259 (2016).
[53]	A. Reznickova, M. Orendac, E. Cizmar, O. Kvitek, P. Slepicka, Z. Kolska, V. Svorcik, J. Phys. Chem. C <i>122</i> , 1396 (2018).
[54]	M. Benkocká, K. Kolářová, J. Matoušek, A. Semerádtová, V. Šícha, Z. Kolská, Appl. Surf. Sci. 441, 120 (2018).
[55]	H. Idriss, O. Guselnikova, P. Postnikov, Z. Kolska, P. Hausild, J. Cech, O. Lyutakov, V. Svorcik, ACS Appl. Polym. Mater. 2(2), 977 (2020).
[56]	O. Guselnikova, Y. Kalachyova, R. Elashnikov, M. Cieslar, Z. Kolska, P. Sajdl, P. Postnikov, V. Svorcik, O. Lyutakov, Micropor. Mesopor. Mater. 309, čl. č. 110577 (2020).
[57]	O. Guselnikova, P. Postnikov, Z. Kolska, K. Zaruba, M. Kohout, R. Elashnikov, V. Svorcik, O. Lyutakov, Appl. Mater. Today 20, čl. č. 100666 (2020).
[58]	H. Idriss, R. Elashnikov, O. Guselnikova, P. Postnikov, Z. Kolska, O. Lyutakov, V. Svorcik, Chem. Pap. 75(1), 191 (2020).
[59]	V. Švorčík, Z. Kolská, P. Slepička, V. Hnatowicz, J. Siegel, v knize: <i>Gold Nanoparticles: Properties, Characterization and Fabrication</i> . (Chow P. E., ed.), str. 1, Nova Sci. Publ., New York (2010).
[60]	N. Slepičková Kasálková, P. Slepička, Z. Kolská, P. Sajdl, L. Bačáková, S. Rimpelová, V. Švorčík, Nucl. Instrum. Meth. B 272, 391 (2012).
[61]	A. Řezníčková, Z. Kolská, J. Siegel, V. Švorčík, J. Mater. Sci. 47, 6297 (2012).

[62] V. Švorčík, O. Kvítek, J. Říha, Z. Kolská, J. Siegel, Vacuum 86, 729 (2012).

- [63] J. Siegel, P. Juřík, Z. Kolská, V. Švorčík, Surf. Interface Anal. 45(6), 1063 (2013).
- [64] M. Polívková, J. Siegel, S. Rimpelová, T. Hubáček, Z. Kolská, V. Švorčík, Mater. Sci. Eng. C 70, 479 (2017).
- [65] P. Bainova, E. Miliutina, V. Burtsev, Z. Kolská, V. Švorčík, O. Lyutakov, Chem. Listy 115(8), 447 (2021).
- [66] V. Švorčík, T. Hubáček, P. Slepička, J. Siegel, Z. Kolská, O. Bláhová, A. Macková, V. Hnatowicz, Carbon 47, 1770 (2009).
- [67] P. Žáková, N. Slepičková Kasálková, P. Slepička, Z. Kolská, J. Karpíšková, I. Stibor, V. Švorčík, Appl. Surf. Sci. 422, 809 (2017).
- [68] Z. Kolská, Z. Makajová, K. Kolářová, N. Kasálková Slepičková, S. Trostová, A. Řezníčková, J. Siegel, V. Švorčík, v knize: *Polymer Science*. (Yılmaz F. ed.), str. 203. In Tech d.o.o., Rijeka, Croatia (2013).
- [69] Z. Kolská, A. Řezníčková, V. Švorčík, e-Polymers 12(1), 960 (2012).
- [70] V. Švorčík, A. Řezníčková, Z. Kolská, P. Slepička, V. Hnatowicz, e-Polymers 133, 1 (2010).
- [71] Z. Kolská, N. Slepičková Kasálková, J. Siegel, V. Švorčík, J. Nano Res. 25, 31 (2013).
- P. Slepička, T. Hubáček, Z. Kolská, S. Trostová, N. Slepičková Kasálková, L. Bačáková, V. Švorčík, The Properties and Application of Carbon Nanostructures. In: Polymer Science. (Ed. Dr. Faris Yılmaz), In Tech d.o.o., Rijeka, Croatia, pp. 175-202 (2013). ISBN: 978-953-51-0941-9
- [73] V. Švorčík, Z. Kolská, O. Kvítek, J. Siegel, A. Řezníčková, P. Řezanka, K. Záruba, Nanoscale Res. Lett. 6, 607 (2011).
- [74] A. Řezníčková, Z. Kolská, J. Siegel, V. Švorčík, J. Mater. Sci. 47, 6297 (2012).
- [75] V. Švorčík, A. Řezníčková, P. Sajdl, Z. Kolská, Z. Makajová, P. Slepička, J. Mater. Sci. 46, 7917 (2011).
- [76] V. Švorčík, Z. Makajová, N. Kasálková, Z. Kolská, L. Bačáková, J. Nanosci. Nanotechno. 12, 6665 (2012).
- [77] P. Slepička, R. Elashnikov, P. Ulbrich, M. Staszek, Z. Kolská, V. Švorčík, J. Nanopart Res. 17(1): Article Number: 11 (2015).
- [78] S. Lupinkova, M. Kaimlova, M. Kormunda, Z. Kolska, Surf. Interf. Anal. 53(1), 108 (2021).
- [79] Z. Kolská, Z. Makajová, K. Kolářová, N. Kasálková Slepičková, S. Trostová, A. Řezníčková, J. Siegel, V. Švorčík, *Electrokinetic potential and other surface properties of polymer foils and their modifications. In Polymer Science.* InTech d.o.o, Rijeka, Croatia, 2012, In Press.
- [80] P. Hiemenz, R. Rajagopalan, Electrophoresis and Other Electrokinetic Phenomena. In: Principles of colloid and surface chemistry. Vol. 3. Hiemenz P, Rajagopalan R, editors. New York: Marcel Dekker, pp. 534-574 (1997).

- [81] B.J. Kirby, E.F. Hasselbrink, Electrophoresis 25, 187 (2004).
- [82] B.J. Kirby, E.F. Hasselbrink, Electrophoresis 25, 203 (2004).
- [83] R. Zimmermann, O. Bickert, G. Gauglitz, C. Werner, Chem. Phys. Chem. 4, 509 (2003).
- [84] H.H. Kohler, H. H. Surface charge and surface potential. In: Coagulation and flocculation: Theory and application. Marcel Dekker, Inc., New York (1993).
- [85] T. Luxbacher, H. Bukšek, I. Petrinić, T. Pušić, Tekstil 58, 393 (2009).
- [86] A.V. Delgado, F. González-Caballero, R.J. Hunter, L.K. Koopal, J. Lyklema, J. Colloid Interf. Sci. 309, 194 (2007).
- [87] P. Hiemenz, R. Rajagopalan, The Electrical Double Layer and Double-Layer Interactions. In: Principles of colloid and surface chemistry. Vol. 3.Hiemenz P,Rajagopalan R, editors. New York: Marcel Dekker, pp. 499-533 (1997).
- [88] J.K. Beattie, Lab Chip 6, 1409 (2006).
- [89] M. Kosmulski, Chemical Properties of Material Surfaces. Vol. 102, Marcel Dekker, Inc., New York, Editors: A.T.Hubbard (2001).
- [90] K.G. Marinova, R.G. Alargova, N.D. Denkov, O.D. Velev, D.N. Petsev, I.B. Ivanov, R.P. Borwankar, Langmuir 12, 2045 (1996).
- [91] K. Stana-Kleinschek, T. Kreze, V. Ribitsch, S. Strnad, Colloids and Surfaces 195, 275 (2001).
- [92] A.V. Volkova, L.E. Ermakova, M.P. Sidorova, T.V. Antropova, I.A. Drozdova, Colloid J. 67(3), 263 (2005).
- [93] L.E. Ermakova, S.V. Medvedeva, A.V. Volkova, M.P. Sidorova, T.V. Antropova, Colloid J. *67(3)*, 304 (2005).
- [94] A.M. Grancaric, A. Tarbuk, T. Pusic, Color. Technol. 121, 221 (2005).
- [95] T. Moritz, S. Benfer, P. Arki, Separ. Purif. Technol. 25, 501 (2001).
- [96] K. Stana-Kleinschek, V. Ribitsch, Coll.Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 140, 127 (1998).
- [97] K. Stana-Kleinschek, S. Strnad, V. Ribitsch, Coll.Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 159, 321 (1999).
- [98] M. Elimelech, W.H. Chen, J.J. Waypa, Desalination 95, 269 (1994).
- [99] A.E. Childress, M. Elimelech, J. Membr. Sci. 119, 253 (1996).
- [100] S. Bratskaya, D. Marinin, M. Nitschke, D. Pleuel, S. Schwarz, F. Simon F., J. Adhesion Sci. Technol. 18(10), 1173 (2004).
- [101] J. Jachowicz, M. Berthiaume, M. Garcia, Coll. Polym. Sci. 263, 847 (1985).
- [102] C. Werner, U. Konig, A. Augsburg, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 159, 519 (1999).
- [103] A. Young, G. Smistad, J. Karlsen, G. Rölla and M. Rykke, Adv. Dent. Res. *ll(4)*, 560 (1997).

- [105] J.M. Goddard, J.H. Hotchkiss, Prog. Polym. Sci. 32, 698 (2007).
- [106] A. Yaroshchuk, T. Luxbacher, Langmuir 26, 10882 (2010).
- [107] H. Bukšek, T. Luxbacher, I. Petrinić, Acta Chim. Slov. 57, 700 (2010).
- [108] T. Luxbacher, E. Reisinger, *Electrokinetic Characterization of Pristine and Surface-Modified Polymer Films* Anton Paar GmbH, Graz, report information (2009).
- [109] M.D. Afonso, G. Hagmeyer, R. Gimbel, Separ. Purif. Technol. 22-23, 529 (2001).
- [110] T.L. Doane, C.H. Chuamg, R.J. Hill, C. Burda, Nanoparticle ζ-potentials, Acc. Chem. Res. 45 317 (2012).
- [111] V. Uskokovic, J. Dispersion Sci. Technol. 33, 1762 (2012).
- [112] A. Řezníčková, N. Slavíková, Z. Kolská, K. Kolářová, T. Belinová, M. Hubálek Kalbáčová, M. Cieslar, V. Švorčík, Colloid Surf. A 560, 26 (2019).
- [113] L. Bačáková, E. Filová, M. Pařízek, T. Ruml, V. Švorčík, Biotechnol. Adv. 29(6), 739 (2011).
- [114] J. Siegel, R. Krajcar, Z. Kolská, P. Sajdl, V. Švorčík, Nanoscale Res. Lett. 6, 588 (2011).
- [115] R. Bulánek, Povrchové jevy na pevných látkách, Univerzita Pardubice (2015).
- [116] L. Bartovská, M. Šišková, Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, VŠCHT Praha (2010).
- [117] S. Lowell, J. E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes: Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Kluwer Academic Publishers (2004).
- [118] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Pure Appl. Chem. 87(9-10), 1051 (2015).
- [119] B. Zdravkov, J. Cermak, J. Janku, V. Kucerova, M. Sefara, Chem. Listy 102(6), 434 (2008).
- [120] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
- [121] N.A. Seaton, J.P.R.B. Walton, N. Quirke, Carbon 27(6), 853 (1989).
- [122] N. Slepičková Kasálková, P. Žáková, I. Stibor, P. Slepička, Z. Kolská, J. Karpíšková, V. Švorčík, Mater. Technol. 34(7), 376 (2019).
- [123] S. Trostová, I. Stibor, J. Karpíšková, Z. Kolská, V. Švorčík, Mater. Lett. 102, 83 (2013).
- [124] V. Švorčík, Z. Makajová, N. Slepičková Kasálková, Z. Kolská, P. Žáková, J. Karpíšková, I. Stibor, P. Slepička, Carbon 68, 361 (2014).
- [125] P. Zakova, N. Kasalkova Slepickova, Z. Kolska, J. Leitner, J. Karpiskova, I. Stibor, P. Slepicka, V. Svorcik, Mater. Sci. Eng. C 60, 394 (2016).
- [126] O. Semyonov, S. Chaemchuen, A. Ivanov, F. Verpoort, Z. Kolska, M. Syrtanov, V. Svorcik, M.S. Yusubov, O. Lyutakov, O. Guselnikova, P.S. Postnikov. *Applied Materials Today 22*, 100910 (2021).
- [127] J. Stejskal, I. Sapurina, J. Vilcakova, T. Plachy, M. Sedlacik, C. Bubulinca, M. Goralik,
 M. Trchova, Z. Kolska, J. Prokes, ACS Appl. NANO Mater. 4(2), 2247 (2021).

Název:	PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI MIKRO A NANOVRSTEV	
Autoři:	Štefan Michna Jan Novotný Václav Švorčík Zdeňka Kolská Oleksiy Lyutakov	
Vydala:	Fakulta strojního inženýrství, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Pasteurova 3334/7, 400 01 Ústí nad Labem	
Příprava:	Michal Michna	
Tisk:	dům tisku, s. r. o., Hviezdoslavova 614/16, 400 03 Ústí nad Labem	
Rok:	Prosinec 2022	
Vydání:	první	
Počet stran:	226	
Náklad:	300 ks	
ISBN 978-80-7561-393-6		











