



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Vliv přídavku nanočástic připravených zelenou syntézou na tribologické vlastnosti lubrikantu

Diplomová práce

Studijní program: N3942 – Nanotechnologie

Studijní obor: 3942T002 – Nanomateriály

Autor práce: **Bc. Ondřej Seibert**

Vedoucí práce: Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

The Effect of Nanoparticles Addition Prepared by Green Synthesis on the Tribological Properties of a Lubricant

Master thesis

Study programme: N3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942T002 – Nanomaterials
Author: **Bc. Ondřej Seibert**
Supervisor: Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.



Technická univerzita v Liberci
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ondřej Seibert**
Osobní číslo: **M17000153**
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Vliv přídatku nanočástic připravených zelenou syntézou na tribologické vlastnosti lubrikantu**
Zadávací katedra: **Katedra materiálu**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Připravte rešerši na téma: zelená syntéza, vliv aditivace NPs na tribologické vlastnosti.
2. Připravte zelenou syntézou několik typů nanočástic, pomocí dostupných metod proveďte jejich charakterizaci.
3. Připravenými nanočásticemi aditivujte zvolený lubrikant.
4. Realizujte tribologické testy a na základě výsledků zhodnoťte vliv přídatku NPs na lubrikační vlastnosti.

Rozsah grafických prací: -
Rozsah pracovní zprávy: 50-70 stran
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:


- [1]PARVEEN, Khadeeja, Viktoria BANSE a Lalita LEDWANI. *Green synthesis of nanoparticles: Their advantages and disadvantages*[online]. In: . 2016, s. 020048- [cit. 2018-09-18]. DOI: 10.1063/1.4945168. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4945168>
- [2]SHUKLA, Ashutosh Kumar. *Green synthesis, characterization and applications of nanoparticles*. Cambridge, MA: Elsevier, 2019. ISBN 9780081025796.
- [3]WU, Y.Y., W.C. TSUI a T.C. LIU. Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives. *Wear*[online]. 2007, 262(7-8), 819-825.
- [4]Maharaja K, Vijayan S N, Karthik S. Tribological Effect of Size, Shape and Structure of Nanoparticle in Lubricant Oil A Review. International Conference on Systems, Science, Control, Communication, Engineering and Technology 2016: 730-734.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.
Konzultant diplomové práce: Ing. Jan Grégr
Katedra chemie

Datum zadání diplomové práce: 13. října 2018
Termín odevzdání diplomové práce: 30. dubna 2019


prof. Ing. Zdeněk Pliva, Ph.D.
děkan




prof. Ing. Petr Louda, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 13. října 2018

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že texty tištěné verze práce a elektronické verze práce vložené do IS STAG se shodují.

29. 4. 2019

Bc. Ondřej Seibert

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval všem lidem, kteří mi byli nápomocni při tvorbě této diplomové práce, bez jejichž pomoci by realizace celé práce nebyla možná.

Nejprve bych chtěl poděkovat svému vedoucímu, panu Ing. Pavlu Kejzlarovi, Ph.D za podporu a usměrnění všech mých nápadů, jakožto i za odborné vedení, neustálou podporu a snímky z elektronového rastrovacího mikroskopu.

Velký dík za odborné konzultace, možnost provedení tribologických měření a zaškolení na konfokálním mikroskopu patří Ing. Totce Bakalové, Ph.D.

Děkuji i panu Ing. Janu Grégrovi za odborné konzultace při tvorbě nanočástic pomocí zelené syntézy a Ing. Martinu Stuchlíkovi za provedení termogravimetrické analýzy.

Za bezproblémový přístup do laboratoří KCH TUL a maximální ochotu děkuji paní Haně Šalovské.

Za využití mikrovlákného reaktoru děkuji Ing. Mateuszi Fijalkowskemu, Ph.D a Ing. Kinze Izabele Adach, Ph.D.

Rád bych také poděkoval své rodině za podporu nejen při tvorbě diplomové práce, ale za podporu během celého vysokoškolského studia.

Děkuji také své partnerce Lucii za maximální podporu během těžkých chvil.

Anotace

Tato práce se zabývá syntézou a testováním nanočástic vhodných k aditivaci lubrikantu. Pro tento účel byl zvolen oxid měďnatý, oxid zinečnatý, oxid hlinitý a sulfid molybdeničitý. Oxidické nanočástice byly připraveny zelenou syntézou, konkrétně metodou self-combustion. Jako výchozí látky byly zvoleny dusičnany příslušných kovů a 5 různých paliv, konkrétně glycin, močovina, kyselina citronová, glukóza a etylenglykol. Sulfidické nanočástice byly připraveny hydrotermální reakcí za sníženého pH v mikrovlnném reaktoru. Výchozími látkami byly molybdenan sodný a thiomčovina. Nanočástice byly charakterizovány elektronovou rastrovací mikroskopií. Zkoumána byla také vhodná metoda dispergace nanočástic v oleji. Ověřena byla možnost míchání na excentrické míchačce, použití ultrazvuku v ultrazvukové čističce a ultrazvukový homogenizátor. Na základě tribologického měření byla vybrána vhodná metoda dispergace syntetizovaných nanočástic. Jejich vliv byl posouzen na základě opotřebení třecích dvojic.

Klíčová slova: nanočástice, zelená syntéza, self-combustion, aditivace, tribologie, tření

Abstract

This diploma deals with the problem of the synthesis and testing of appropriate nanoparticles for lubricant additivation. Copper oxide, zinc oxide, aluminium oxide and molybdenum disulfide were chosen. Oxidic nanoparticles were synthesized by green synthesis, method self-combustion, to be precise. As reacting agents, nitrates of relevant metals and five different fuels (glycin, citric acid, urea, glucose and ethylenglycol) were chosen. Sulfidic nanoparticles were prepared by hydrothermal syntheses in low value of pH in microwave reactor. All nanoparticle samples were studied using scanning electron microscopy. Also, efficient method of dispergation of nanoparticles in oil was studied. Usage of excentric stirrer, ultrasound cleaner and ultrasound homoganizator was also tested. Based of tribological measurement, the best dispergation method for synthesized nanoparticles was chosen. The effect of nanoparticles was assessed on the basis of wear of friction pairs.

Key words: nanoparticles, green synthesis, self-combustion, additivation, tribology, friction.

Obsah

1	Úvod.....	11
2	Teorie	12
2.1	Nanočástice	12
2.2	Zelená syntéza	13
2.2.1	Oxid zinečnatý a oxid měďnatý - přírodní extrakt.....	15
2.2.2	Oxid měďnatý a oxid ceričitý - přírodní extrakt	15
2.2.3	Oxid zinečnatý - polyoly	15
2.2.4	Oxid zinečnatý - přírodní extrakt.....	15
2.2.5	Oxid hlinitý - přírodní extrakt.....	16
2.2.6	Oxid hlinitý - self-combustion.....	16
2.2.7	Oxid gadolinitý - self combustion.....	17
2.2.8	Sulfid molybdeničitý - hydrotermální reakce	17
2.2.9	Princip zelených syntéz	18
2.3	Tribologie/tření.....	21
2.4	Vliv přídatku nanočástic na tření	23
3	Experimentální část	27
3.1	Popis oleje	27
3.2	Výběr aditiv.....	27
3.3	Vzorky, metodika – syntéza nanočástic	27
3.3.1	Syntéza metodou self-combustion	27
3.3.2	Syntéza oxidu měďnatého	29
3.3.3	Syntéza oxidu zinečnatého	29
3.3.4	Syntéza oxidu hlinitého	29
3.3.5	Tepelné zpracování	29
3.3.6	Syntéza pomocí mikrovlnného reaktoru.....	30
3.3.7	Metodika zkoumání tribologických vlastností - optimalizace	33
3.4	Charakterizace nanočástic	34
3.5	Rozbití shluků nanočástic	34
3.6	Aditivace nanočástic do oleje.....	34
3.7	Hodnocení tribologických vlastností – tribometr a konfokální mikroskop.....	34
4	Výsledky.....	36
4.1	Syntéza jednotlivých typů nanočástic	36
4.2	Syntéza oxidu měďnatého	36

4.2.1	Kyselina citronová	36
4.2.2	Etylenglykol	37
4.2.3	Glukóza	39
4.2.4	Glycin.....	40
4.2.5	Močovina.....	42
4.3	Syntéza oxidu zinečnatého.....	43
4.3.1	Kyselina citronová	43
4.3.2	Etylenglykol	45
4.3.3	Glukóza	46
4.3.4	Glycin.....	48
4.3.5	Močovina.....	49
4.4	Syntéza oxidu hlinitého.....	51
4.5	Syntéza sulfidu molybdeničitého.....	52
4.5.1	Syntéza č. 1.....	52
4.5.2	Syntéza č. 2.....	53
4.5.3	Syntéza č. 3.....	54
4.6	Čistota částic.....	55
4.7	Rozbití shluků	56
4.8	Tribologie.....	57
4.8.1	Označení vzorků	59
4.8.2	Opotřebení	60
5	Diskuze	63
6	Závěr.....	69
7	Seznam literatury	70

1 Úvod

V dnešní době stále narůstá popularita tzv. nanomateriálů, protože mají zajímavé vlastnosti, často odlišné od materiálů bulkových. Rozlišuje se nepřeberné množství materiálů dle velikosti, tvaru, metod vzniku či použití.

Masivně se rozšiřuje spektrum jejich uplatnění. Samotné nanočástice se uplatňují v celé škále oborů. Často se jedná o dopování již používaného materiálu za účelem vylepšení jeho stávající vlastnosti. Jedná se například o optické či polovodičové součástky. Dalším širokým spektrem použití nanočástic jsou chemické reakce, kde slouží jako vysoce účinné katalyzátory. Tato vysoká účinnost je způsobena jejich obrovským aktivním povrchem, který lze demonstrovat na jednoduché představě. Kávová lžička krystalického cukru má svůj aktivní povrch v řádu decimetrů čtverečních. Pokud bychom stejné množství převedli na nanočástice, dostaneme přibližně povrch fotbalového hřiště. Další z řady použití nanočástic jsou nanočásticové systémy “drug delivery”, čili cílená doprava léčiv. Zde se využívá povrchově upravených nanočástic, které nesou léčivo, které se aplikuje přesně v místě potřeby. Velmi populární jsou i nanovlákná, která se používají jako filtry ve filtračních systémech. Pórovitost těchto materiálů je úměrná velikosti nanovláken, a proto jsou tyto nanovláknenné filtry extrémně účinné i proti biologickým hrozbám jako jsou viry a bakterie. Další sférou použití jsou funkční vrstvy. Samotné nanovláknenné textilie nevykazují uspokojivé mechanické vlastnosti, proto se musí vždy aplikovat na nějaký podkladový materiál s vhodnými mechanickými vlastnostmi. Vynikají ovšem v aspektech jako je paropropustnost, smáčivost atd. Zlepšení vlastností klasických materiálů poskytují i tenké vrstvy, které se dají nanést mnoha rozličnými způsoby. Cíl je nicméně stále stejný. Vylepšit povrchové vlastnosti materiálu či konkrétní součástky.

Zajímavou možností uplatnění nanočástic je modifikace/vylepšení tribologických vlastností olejů a maziv. V naší zemi jezdí přes 5 milionů aut, která v pravidelných intervalech musí jezdit na výměnu motorového i jiného oleje. Snížení koeficientu tření ve spalovacím motoru by vedlo k jeho nižšímu opotřebení, zvýšilo jeho životnost a také vedlo ke snížení jeho spotřeby, čili i k nižším emisím skleníkových plynů.

Cílem této práce je syntetizovat nanočástice vhodného tvaru a velikosti pro aditivaci lubrikantu a zkoumat jejich vliv po aditivaci do běžně používaného oleje. Úkolem je připravit tyto nanočástice pomocí tzv. zelených syntéz, čili v průběhu syntézy nesmí vzniknout žádný toxický odpad, který by se musel nákladně likvidovat ve speciálních zařízeních. Nárok je kladen i na opakovatelnost syntéz a jednoduchost postupů, aby je byl schopen zopakovat i lehce proškolený laborant. Dalším úkolem této práce je částice rozseparovat a dispergovat v lubrikantu. Posledním úkolem je měření tribologických vlastností (tření, opotřebení) na tribometru.

2 Teorie

Teoretická část této práce je rozdělena celkem na 4 části, které se postupně zabývají obecným popisem nanočástic, popisem zelených syntéz a tribologie. Poslední téma se zabývá vlivem přídavku nanočástic na tribologické vlastnosti.

2.1 Nanočástice

Uznávanou definicí nanočástic je definice komise Evropské unie z roku 2011, která za nanomateriál označuje takový materiál, který se skládá ze samostatných částic či aglomerátů s alespoň jedním rozměrem pod 100 nm. Tato definice tedy zahrnuje i nanovlákna s průměrem pod 100 nm a řádově větší délkou.

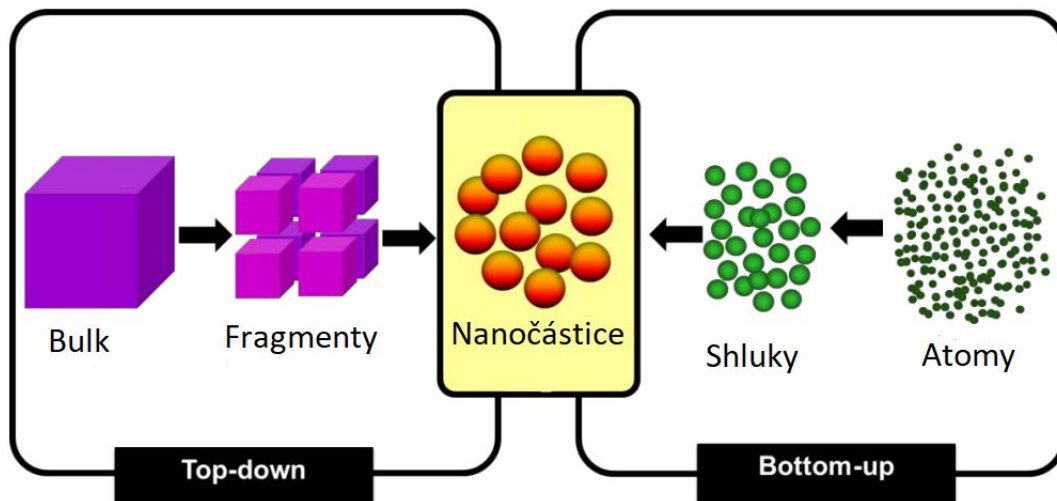
V dnešní době se zkoumá využití nanočástic a nanomateriálů pro několik odvětví průmyslu. Jmenujme např. využití v sensorice [1], kdy senzory založené na nanomateriálech mají výrazně vyšší citlivost oproti běžně používaným sensorům. Další potenciální praktické využití mají v elektronice či optoelektronice [2], kdy nanočástice slouží jako dopant do již používaných materiálů. Velmi aktuálním a populárním oborem zkoumání využití nanočástic je oblast medicíny, kde se jedná o cílený transport léčiva [3] či různé antimikrobiální účinky [4]. Cílený transport léčiva bývá založen na funkcionalizovaném nanočásticovém nosiči, který lze navést na místo požadovaného účinku např. magnetickým polem či je nosič schopný reagovat na určité pH, ve kterém uvolní léčivou látku. Nemalé částky jsou investovány do výzkumu čištění odpadních i podzemních vod od těžkých kovů a toxických sloučenin. I zde mohou potenciálně pomoci nanočástice, které dle dostupných publikací jsou schopny účinně odstraňovat zmíněné nežádoucí látky z vodního prostředí.

Oproti běžným materiálům mají nanočásticové materiály zásadní odlišnosti. První odlišností je velmi pomalá sedimentace vlivem gravitace. Pro nanočástice SiO_2 o velikosti 10 nm kulovitého tvaru ve vodě platí rychlost sedimentace 0,01 mm za 1 den. Další vlastností typickou pro nanočástice je obrovský aktivní povrch. Díky svému rozměru je v kontaktu s okolím podstatně více atomů, než u běžných materiálů. Populární demonstrace tohoto faktu je představa kávové lžičky, na které je cukr. Běžný krystalický cukr má svůj povrch v rádech dm^2 , pokud bychom vzali stejné množství (objem 6 ml) a převedli částice na velikost 10 nm, měrný povrchy by se téměř rovnal ploše standartního fotbalového hřiště. Další odlišností od běžných materiálů, které se řídí klasickou fyzikou, je platnost zákonů kvantové fyziky. [5]

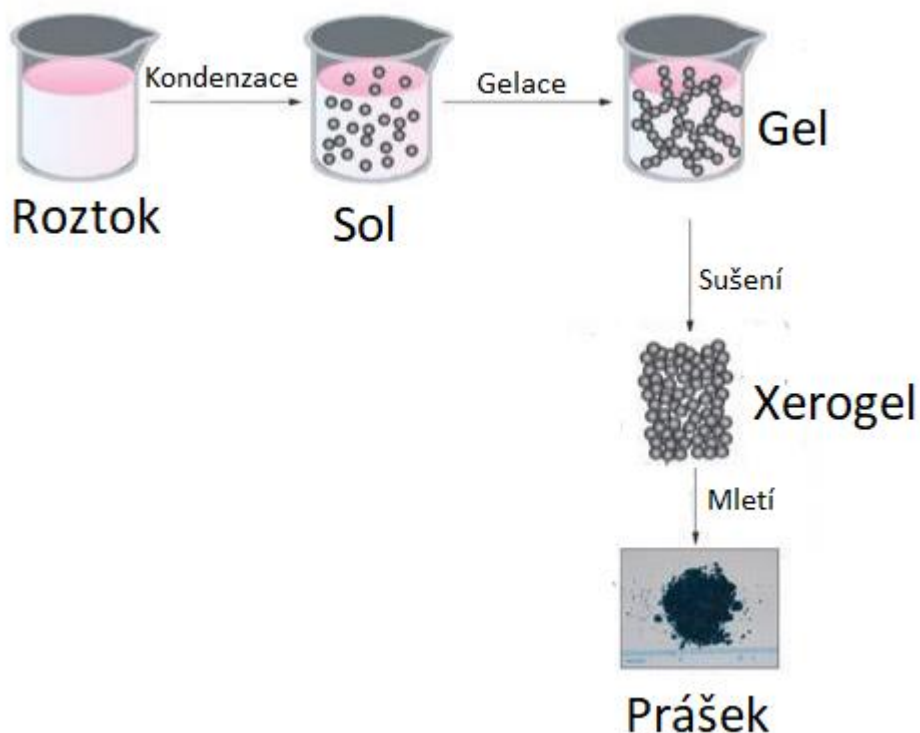
Obecně lze tvorbu nanočástic rozdělit do 2 základních přístupů (viz. Obrázek 1).

První přístup, který popisuje Arole [6], se nazývá top-down. V tomto přístupu se z bulkových materiálů mechanicky či za pomoci zdroje energie stávají materiály nanočásticové. Sem lze zařadit mletí bulkových materiálů v nanomlýnku, kdy se působením mechanické energie získají submikronové částice. Další metodou, která nabývá na popularitě, je laserová ablace. Ta je založena na působení paprsku vysokoenergetického laseru, díky němuž dojde k odštěpení nanočástic.

Druhý přístup, nazývaný bottom-up, je přesným opakem top-down přístupu. Zde se nanočástice dle Aroleho [6] „staví“ z jednotlivých atomů. Typicky se jedná o srážení z roztoků prekurzoru redukčním činidlem, např. hydrazinem. Další populární metodou je metoda sol gel, kdy se z kapalného prekurzoru procesem kondenzace stane sol a navazujícím procesem gelace gel. Z gelu je v dalším kroku vysušeno rozpouštědlo. Tomuto meziprojektu se říká xerogel, ten se dále rozmělní na prášek (viz. Obrázek 2). Obě zmiňované metody vyžadují rozpouštědla či činidla, která se z hlediska ochrany životního prostředí často nejeví zcela přijatelně.



Obrázek 1. Grafická ilustrace top-down a bottom-up přístupu tvorby nanočástic. [7], přeloženo



Obrázek 2. Schéma metody Sol-Gel [6], přeloženo

Nadějnou metodou pro tvorbu nanočástic je tzv. zelená syntéza. Ta je intenzivně zkoumaná pro svůj potenciál vytvářet nanočástice levně a navíc bez negativních dopadů na životní prostředí.

2.2 Zelená syntéza

První část kapitoly o zelené syntéze je určena k seznámení se samotnými definicemi, se začátky a aktuálním rozmachem zelené syntézy. Část druhá je věnována konkrétním příkladům na oxidech kovů a syntézám, které vedly k úspěšné syntéze oxidických nanočástic.

Pro zelenou syntézu („Green synthesis”) definoval v roce 1998 [8] americký chemik John Warner 12 obecných principů (volně přeloženo).

1. Předcházet vzniku odpadů a znečištění, které je nutné následně likvidovat.
2. Navrhovat bezpečnější chemické produkty při zachování funkčnosti.
3. Navrhovat bezpečnější chemické syntézy, tj. používat netoxické látky pro člověka a životní prostředí.
4. Používat obnovitelné suroviny a zdroje.
5. Používat katalyzátory místo stechiometrických reakcí.
6. Vyhýbat se mezikrokům v syntézách, protože vyžadují další reagenty a vzniká tak další odpad.
7. Maximalizovat „atomovou ekonomii” (tj. maximalizovat účinnost reakce).
8. Používat bezpečnější rozpouštědla a reakční podmínky.
9. Zvýšit energetickou účinnost, čili dávat přednost reakcím probíhajícím za standardních podmínek.
10. Navrhovat degradabilní chemikálie a chemické produkty.
11. Předcházet znečištění průběžnou analýzou syntézy a díky tomu omezit či zcela eliminovat vedlejší produkty.
12. Minimalizovat riziko nehody při reakci.

Parveen [9] definuje zelenou syntézu jako nano-biotechnologii, která pro syntézu nanočástic či nanomateriálů obecně využívá rostliny, mikroorganismy či extrakty z přírodních materiálů. Jako obrovské výhody těchto syntéz uvádí autor nulové používání drahých, průmyslově vyráběných chemikálií, menší spotřebu energie a meziproducty, přičemž výsledné produkty i odpadní látky jsou šetrné k životnímu prostředí.

Dle Narayanana [10] lze tedy zelenou syntézu chápat jako alternativu běžně používaných syntéz k vytvoření běžných i biokompatibilních nanomateriálů.

K prvním prvkům zkoumaným z hlediska potenciálního využití zelené syntézy patřilo zlato i stříbro. Jako vhodné reaktanty se ukázaly extrakty z pelargonie vonné [11], citronové trávy [12], kafrovníku lékařského [13], zederachu indického [14], aloe vera [15], tamarindu indického [16] či z plodů angreštu indického [17]. Další úspěch zaznamenalo použití klíčků z tolíce vojtešky [18].

Nejen již zpracované přírodní sloužily k prvním syntézám. Zkoumán byl i růst částic přímo v živých rostlinách [19].

V dnešní době se již experimentuje s mnohem větší paletou prvků. Zkoumají se železné kovy a jejich oxidy (nikelnaté nanotyčinky [20], Co_3O_4 nanotyčinky [21], oxidy železa [22], [23]), měď [24], oxidy mědi [25], oxid hlinitý [26], oxid zinečnatý [27] či oxid titaničitý [28]. Dále je zkoumána možnost vyrábět pomocí zelené syntézy i další látky s unikátními vlastnostmi, jako např. platinu [29] či oxidy kovů vzácných zemin, konkrétně oxid lanthaničitý [30], oxid praseodymito-praseodymičitý [31], oxid neodymitý [32] či oxid gadolinitý [33] a další.

Zelená syntéza tedy skutečně zaznamenala obrovský vzestup popularity právě díky svým významným výhodám, k nimž lze určitě zařadit nízkou ekonomickou náročnost, ekologickou přijatelnost prekurzorů, reaktantů i odpadních produktů a v neposlední řadě i dosahování uspokojivých výsledků.

Další oddíl se podrobněji zabývá konkrétními syntézami, které vedly ke vzniku nanočástic.

2.2.1 Oxid zinečnatý a oxid měďnatý - přírodní extrakt

Maruthupanda [34] popisuje syntézu oxidu měďnatého za pomoci extraktu z kamélie japonské. Prvním krokem syntézy bylo vytvoření samotného extraktu v čistotě vhodné k reakci. Nejdříve bylo třeba již sesbírané a usušené listy řádně promýt destilovanou vodou, aby byly zbaveny veškerých nečistot na povrchu. Dalším krokem bylo rozemletí listů na malé kousky, zalití 100 ml destilované vody a přivedení k varu. Po 10 minutách varu byl nažloutlý roztok odstaven a po vychladnutí zfiltrován, aby se vyčistil od veškerých zbytků listů. Jako prekurzory byly zvoleny dusičnany příslušných kovů, konkrétně se jednalo o trihydrát dusičnanu měďnatého a hexahdrát dusičnanu zinečnatého. Jako vstupní navážka bylo zvoleno 10 g dusičnanů na 100 ml extraktu z kamélie. Oba roztoky byly zahřívány při teplotě 60 °C a míchány až do konzistence hustého gelu. Při použití dusičnanu měďnatého byl gel černé barvy, při použití dusičnanu zinečnatého byl gel žlutý. Posledním krokem bylo vypálení gelů v keramickém kelímku při teplotě 400 °C po dobu 2 h. Výsledný oxid měďnatý měl typickou černou barvu a částice s velikostí 15–25 nm. Oxid zinečnatý měl lehce nažloutlou bílou barvu a částice měly průměrnou velikost 30 nm.

2.2.2 Oxid měďnatý a oxid ceričitý - přírodní extrakt

Účinek nanočástic oxidu měďnatého a oxidu ceričitého na rezistentní bakterie zkoumal Maqbool [35] se svojí skupinou. Pro své testy nejprve potřeboval vyrobit požadované nanočástice a jako vhodnou metodu zvolil právě zelenou syntézu za použití extraktu z olivových listů. Extrakt byl připraven z 30 g dobře omytých a usušených listů olivovníku evropského. Usušené listy byly namlety na prášek a zality 300 ml destilované vody. Po 2 hodiny byla směs zahřívána na 50 °C a míchána na míchačce rychlostí 50 otáček za minutu. Výsledný extrakt bylo třeba zfiltrovat a tím odstranit již nežádoucí zbytky listů. Jako prekurzor pro oxid ceričitý byl použit dučnan ceritý a pro oxid měďnatý octan měďnatý. Postup pro oba oxidy byl totožný.

Nejdříve bylo připraveno 300 ml olivového extraktu a do něj přimíchán prekurzor oxidu. Roztok byl 2,5 h míchán na magnetické míchačce s ohřevem při teplotě 50 °C a 1500 rpm. Následovala centrifugace při 10 000 rpm po dobu 10 minut. Centrifugovaný meziproduct byl vysušen v sušárně po dobu 6,5 h a finálním krokem byla kalcinace v peci při teplotě 500 °C po 2,5 h. Výsledným produktem byly čisté oxidické prášky s velikostí nanočástic oxidu měďnatého 22 ± 02 nm a oxidu ceričitého s velikostí 24 ± 04 nm.

2.2.3 Oxid zinečnatý - polyoly

Vliv délky řetězce polyolů (polyoly jsou vícesytné alkoholy) na výsledný tvar a velikost částice zkoumal Chieng [36]. Pro experiment použil ethylenglykol, diethylenglykol a tetraethylenglykol. Do každého polyolu byl přidán acetát zinečnatý jako prekurzor oxidu zinečnatého a směs byla pod refluxem zahřáta na 160 °C. Po rozpuštění acetátu bylo v zahřívání pokračováno po dobu 12 h. Po této době již byla v baňce bílá sraženina, kterou bylo třeba centrifugovat (4000 rpm, 15 min). Centrifugace byla 2x opakována za stejných podmínek i po promytí sraženiny ethanolem. Posledním krokem bylo vysušení produktu v sušárně při teplotě 80 °C. Postup byl pro každý polyol zcela identický.

Výsledné nanočástice syntetizované pomocí ethylenglykolu měly sférický tvar a velikost $19,62 \pm 2,44$ nm. Při použití diethylenglykolu vznikly 2 druhy částic. Sférické s velikostí $38,84 \pm 8,69$ nm a tyčinky s velikostí $67,94 \pm 9,81$ nm. Použitím tetraethylenglykolu vznikly částice tvarem připomínající broušený diamant s průměrnou velikostí $68,57 \pm 14,22$ nm.

2.2.4 Oxid zinečnatý - přírodní extrakt

O použití běžně dostupného koření - tymiánu obecného referuje Colak [37] ve své práci. Čerstvý tymián byl důkladně promyt destilovanou vodou a usušen. Extrakt z tymiánu byl připraven z 10 g sušiny, která byla vařena ve 100 ml vody po dobu 60 minut. Výsledný světle žlutý roztok byl přefiltrován přes filtrační papír. Syntéza probíhala v 50 ml extraktu, ve kterém bylo rozpuštěno 5 g dihydrátu acetátu zinečnatého za teploty 100 °C a stálého míchání. Roztok byl míchán

a zahříván, dokud se nevypařila veškerá voda (rozpuštědlo). Následovala kalcinace v peci při teplotě 400 °C po dobu 30 minut. Při charakterizaci skenovací elektronovou mikroskopií a následné obrazové analýze byla zjištěna průměrná velikost shluklých částic 50 nm.

2.2.5 Oxid hlinitý - přírodní extrakt

Manikandan [38] studoval možnost vzniku nanočástic v extraktu z višně jedoské a případný vliv pH na výsledné částice. Extrakt byl vytvořen ze 100 g čerstvých listů višně, které byly důkladně promyty destilovanou vodou a usušeny. Po usušení byly listy rozemlety na prášek a vsypány do 100 ml destilované vody, ve které se 20 minut vařily. Pro výsledný čistý roztok bylo třeba ještě provést filtraci k odstranění rostlinných zbytků.

Pro syntézu oxidu hlinitého byl připraven zásobní roztok 0,1 molárního nonahydrátu dusičnanu hlinitého. 50 ml tohoto roztoku bylo po kapkách přidáno do 50 ml extraktu a po 30 minut docházelo k homogenizaci roztoku mícháním. Po této době se objevila žlutá sraženina značící tvorbu částic oxidu hlinitého. Dalších 24 hodin byl roztok ponechán v klidu, aby došlo k dotváření částic. Následně byla provedena centrifugace (12 000 rpm, 12 min). Sraženina byla ještě 3x promyta ethanolem a posledním krokem vedoucím ke vzniku nanočástic oxidu hlinitého byla kalcinace při 800 °C po dobu 1 hodiny v peci.

Připravena byla škála vzorků s pH 4, 5, 6, 7, 8, 9 a 10. Odlišnosti v zabarvení jsou znatelné z obrázku 3.



Obrázek 3. Demonstrace odlišnosti zabarvení za různých hodnot pH. Manikandan [38], přeloženo.

Výsledná velikost částic se při různých hodnotách výrazně nelišila. Průměrně se velikost pohybovala mezi 50 a 100 nm. Nanočástice byly často shluklé do aglomerátů. Syntézy při různých hodnotách pH se lišily účinností reakce, kdy největší výtěžek zaznamenal vzorek s pH 7. Při pH 7 dochází k vysrážení největšího množství částic z roztoku a výtěžek se pohybuje okolo 94 %.

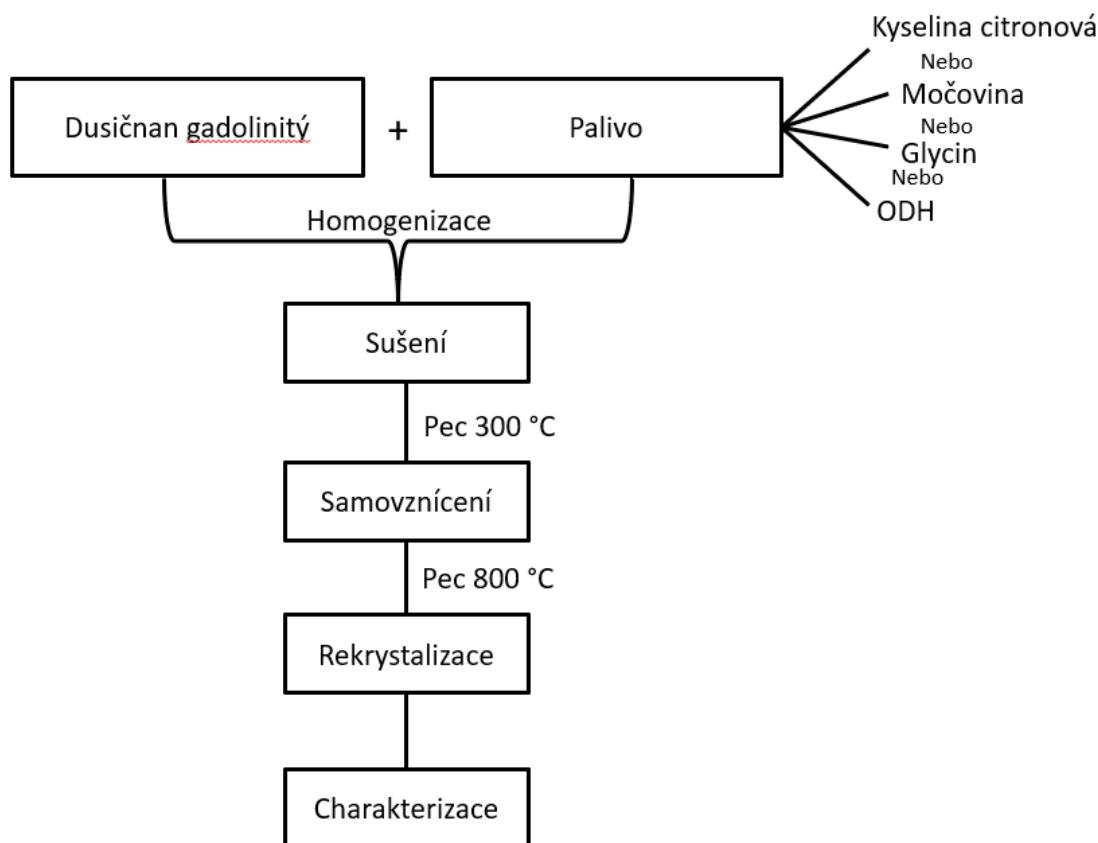
2.2.6 Oxid hlinitý - self-combustion

O možnosti využít metodu „self-combustion“ k syntéze oxidu hlinitého referuje De Freitas [39]. Tato reakce je založena na vznícení reakční směsi z prekursoru kovu (zde konkrétně nonahydrátu dusičnanu hlinitého a močoviny jako komplexačního činidla). Močovina zde plní i roli jakéhosi „paliva“, které dodává energii při spalovací reakci. Autor experimentuje se stechiometrickým množstvím močoviny a dusičnanu a s přidavkem 80 a 90 % močoviny k dusičnanu, vše rozpuštěno v destilované vodě. Zásadním prvkem je zde spálení v peci při 525 °C. Teplota byla držena tak dlouho, dokud nedošlo k zažehnutí reakční směsi (= self-combustion). Po dokončení reakce byl prášek oxidu hlinitého podrobně analyzován. Z analýzy na elektronovém mikroskopu byla zjištěna velikost nanočástic v rozmezí 15–25 nm. Nanočástice jsou ovšem shluklé do větších

bloků o velikosti 17–25 mikrometrů. Tyto shluky jsou ovšem s póry a díky nim jsou křehké, tedy vykazují dobrý potenciál k dalšímu rozbití aglomerátů. Nejmenší shluky vykazují reakce dle stechiometrie, největší naopak s nejmenším množstvím přidané močoviny. Byla zkoumána také krystalinita vzorků pomocí rentgenové difrakce. Z té vyšel jednoznačný závěr: se snižujícím se podílem močoviny klesá i podíl krystalické fáze oxidu hlinitého, konkrétně se jednalo o alfa modifikaci, čili korund.

2.2.7 Oxid gadolinitý - self combustion

Vliv různých paliv na výslednou velikost a strukturu oxidu gadolinitého při použití metody self-combustion, kterou lze volně přeložit jako metodu samovznícení, zkoumal Dhananjaya [40]. Jako prekurzor oxidu byl použit dusičnan gadolinitý. Jako palivo pro reakci byla zvolena kyselina citronová, močovina, glycin a ODH (oxalyl dihydrazid). Dusičnan i palivo byly rozpuštěny v destilované vodě a řádně promíchány. Po homogenizaci byla reakční směs vysušena na vařiči a následně přesunuta do pece předehřáté na 300 °C. V peci proběhlo samovznícení reakční směsi, díky kterému se tvoří nanočástice. Teplota plamene reakční směsi stoupla na 1000 °C. Po doběhnutí reakce byly vzorky rekrystalizovány za teploty 800 °C po dobu 3h. Velikost částic připravených pomocí močoviny, glycinu a ODH byla v rozmezí 20–55 nm s hexagonálním tvarem částic. Nanočástice vytvořené pomocí kyseliny citrónové měly velikost 20–60 nm a sférický tvar. Ve všech případech se nanočástice vyskytují ve shlucích. Pro přehlednost je syntéza vizuálně shrnuta v obrázku 4.

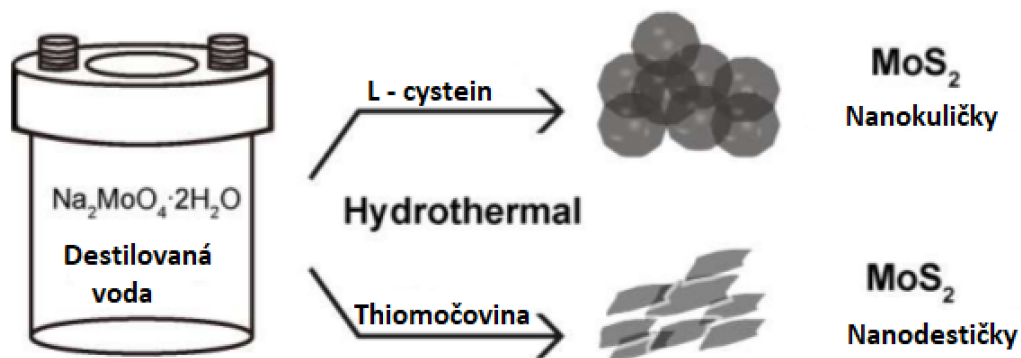


Obrázek 4. Schéma reakce self-combustion dle Dhananjaya [40].

2.2.8 Sulfid molybdeničitý - hydrotermální reakce

Syntézu sulfidu molybdeničitého v hydrotermálním reaktoru popisuje Seung-Keun [41]. Výchozí látkou pro experiment byl dihydrátmolybdenanu sodného a jako reaktanty byly zvoleny thiomčovina a běžná aminokyselina L-cystein. Molybdenan s thiomčovinou byl rozpuštěn

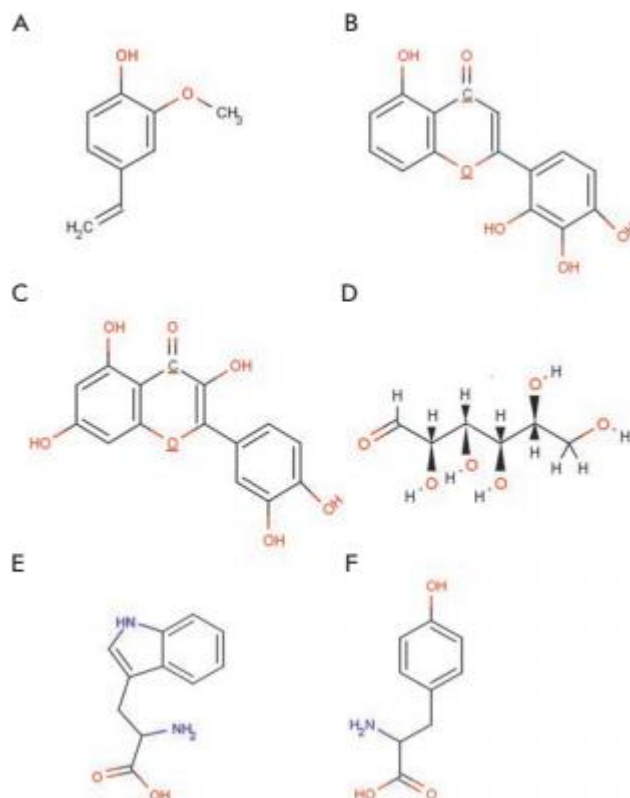
v destilované vodě a pro snížení pH na 1 byla přidána koncentrovaná kyselina chlorovodíková. Poté byla reakční směs v hydrotermálním reaktoru držena na teplotě 220 °C po dobu 36 hodin. Stejný postup byl dodržen i pro reakci molybdenanu s L-cysteinem. Výsledná sraženina byla žíhána, aby byla zbavena veškerých organických nečistot. Při použití L-cysteinu vznikly nanočástice kulovitého tvaru s velikostí 62 nm a při použití thiomčoviny nanodestičky. Celá reakce je graficky znázorněna na obrázku 5.



Obrázek 5. Schéma hydrotermální reakce. [41], upraveno.

2.2.9 Princip zelených syntéz

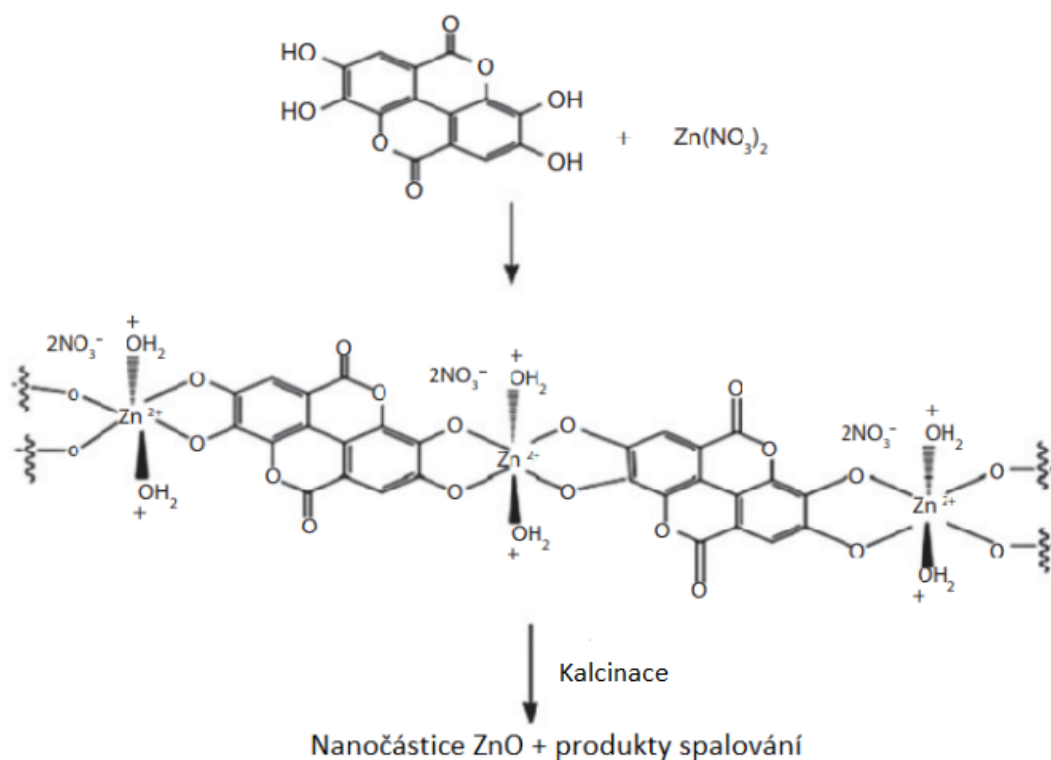
V posledním oddíle o zelené syntéze je shrnuto, proč je možné připravit nanočástice z tak různorodé palety přírodních extraktů či paliv při self-combustion reakcích. Review vytvořené Makarovem [42] se zamýšlí nad obsahem rostlinných metabolitů v přírodních extraktech. Z dostupných analýz je známo, že extrakty obsahují v různých zastoupeních dle druhu rostliny množství terpenoidů, polyfenolů, sacharidů, fenolových kyselin a proteinů. Tyto látky hrají zásadní roli při komplexaci kovového iontu v roztoku. Právě komplexace metabolity, čili "obklopení" a ochránění kovového iontu, způsobuje stabilitu sloučeniny při tepelném zpracování. Díky vhodné konstantě stability mezi kovovým iontem a komplexačním činidlem dochází k rozpadnutí komplexu až při zahřívání a nedochází k růstu krystalizačních jader za normálních podmínek, ale až při kalcinaci. Tím se vytvoří více jemných krystalizačních center, která v peci při kalcinaci narůstají a tím dají vzniknout požadovaným nanočásticím. Na obrázku 6 jsou příklady metabolitů včetně struktur, barevně vyznačené funkční skupiny mají dle autora schopnost komplexace celé palety kovových iontů.



Obrázek 6. Metabolity obsažené v přírodních extraktech. A) Terpenoidy (eugenol); B, C) Flavonoidy (luteolin, quercetin); D) Redukující sacharid s otevřeným řetězcem; E, F) Aminokyseliny (tryptofan, tyrosin), dle Makarova [42]

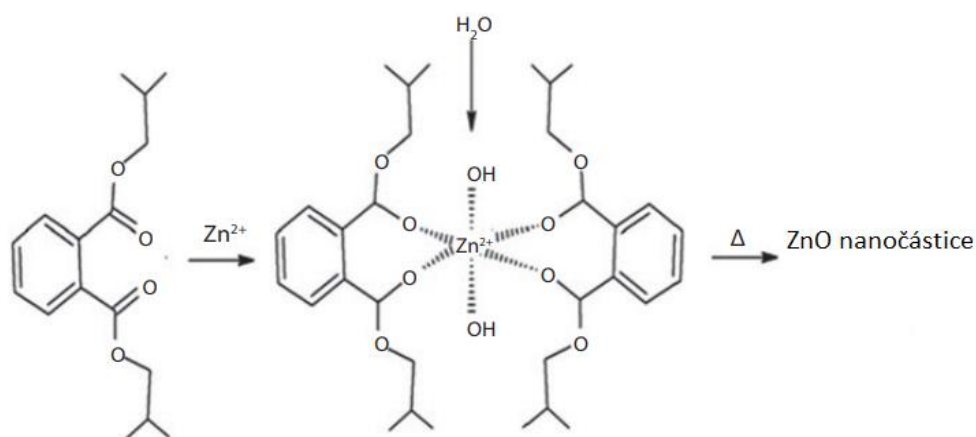
Chokkareddy a Redhi [43] v přehledu doplňují Makarova [42] v konkrétním vysvětlení chemických pochodů, přesuny vodíku či konkrétní místa a funkční skupiny, na které se váže kovový iont.

Na obrázku 7 je znázorněna tvorba řetězce zinečnatého iontu a kyseliny ellagové, která je hojně zastoupena v extraktu z rambutanu (plod z dvouslíváku ježatého). Z obrázku 7 je patrné, že 2 dvojice hydroxylových skupin obsažených v kyselině ellagové vykazují vhodnou konformaci a reaktivitu pro komplexaci a následné řetězení komplexu. Při kalcinaci dochází k rozpadu komplexu a vzniku nanočástic. Odpadními látkami jsou oxidy uhlíku a dusíku.

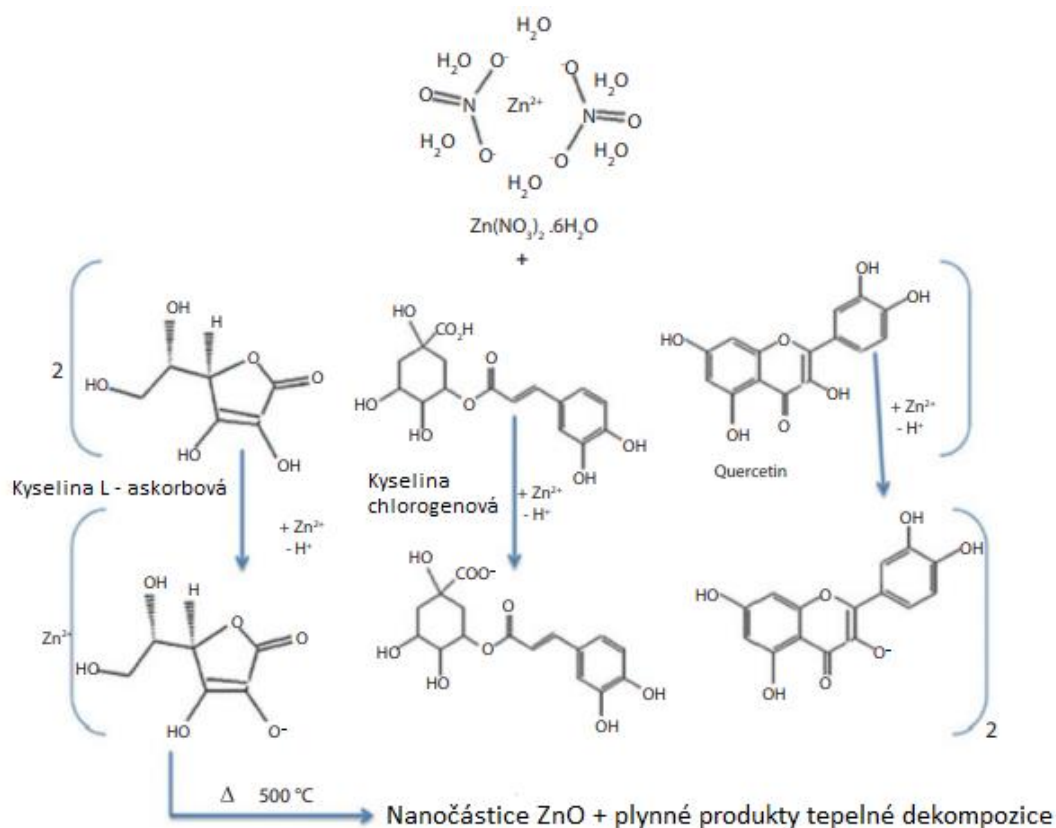


Obrázek 7. Možné vysvětlení vzniku nanočástic i nanotyčinek. Řetězci kyseliny ellagové a Zn^{2+} .
Chokkareddy a Redhi [43], upraveno.

Dalším uvedeným příkladem v publikaci je komplexace díky výskytu karbonylové skupiny v diisobutyl ftalátu. To je ester známé kyseliny ftalové. Zde dochází k obklopení jednoho iontu Zn^{2+} 2 molekulami diisobutyl ftalátu (obrázek 8). K rozpadu opět dochází při termální dekompozici v peci.



Obrázek 8. Příklad komplexace karbonylovou skupinou. Chokkareddy a Redhi [43]. Upraveno.
Na obrázku 9 autoři znázorňují různé polohy hydroxylových skupin ve sloučeninách, ze kterých je odštěpen vodík. Na tomto místě vznikne záporný náboj, na který se naváže kladně nabitá částice Zn^{2+} . V různých sloučeninách je zinečnatý iont různě stericky bráněn a i tento jev stojí za rozličnými výsledky syntéz při použití různých rostlinných extraktů.



Obrázek 9. Znázornění různých reakčních míst ve sloučeninách Chokkareddy a Redhi [43],
upraveno

2.3 Tribologie/tření

Jak referuje Lenard [44], tření je každodenní součástí běžného života. Bez tření bychom nemohli chodit do kopce, stát na svahu či brzdit v automobilu. Je ovšem nutné říci, že v mnoha oborech a aplikacích je tření vysloveně nežádoucí. Motory, převodovky, soukolí a mnoho dalších trpí třením a jeho nežádoucími účinky.

Mezi nežádoucí účinky patří významné ztráty energie, často se energie přemění do energie tepelné. Dalším nežádoucím účinkem je opotřebení materiálů, které může vést ke snížení účinnosti procesu či až k destrukci komponentů.

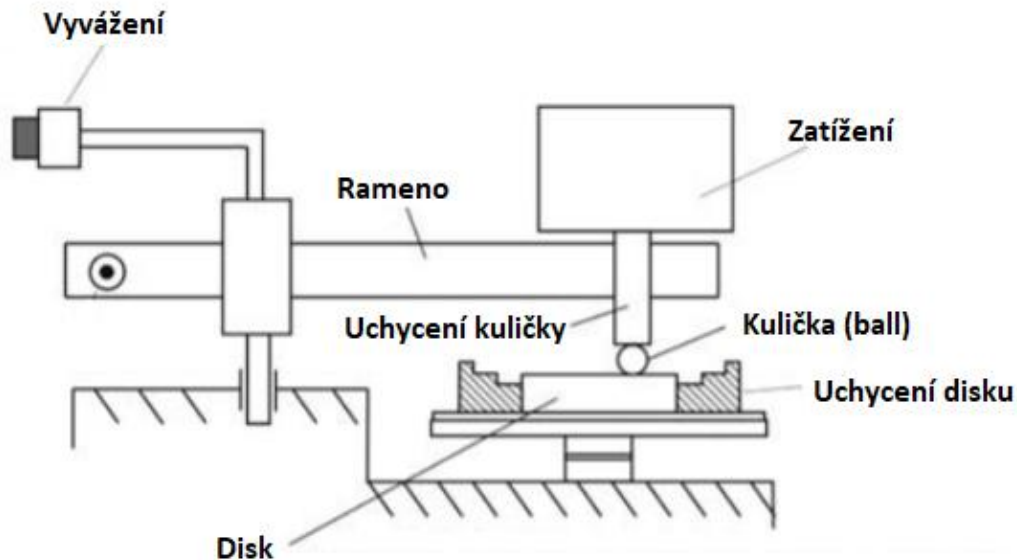
Snahou řady výzkumů je snížit koeficient tření a opotřebení komponent. Toho lze dosáhnout přidáním lubrikantu mezi třecí dvojice. Další metodou je vytvoření vrstvy na materiálech, které samy o sobe mohou mít lepší kluzné vlastnosti či mohou být naopak odolnější vůči opotřebení. Dobrý mazný účinek má kombinace nanesení vrstvy a aplikace lubrikantu.

Efektivita lubrikantů a nanesených vrstev se zkoumá na základě tribologických experimentů. V těchto experimentech se hodnotí závislost tečné síly na síle normálové, tzv. koeficient tření označovaný f ($f = F_t / F_n$). Druhým parametrem je opotřebení třecí dvojice. Třecí dvojice je dvojice zkoumaných materiálů, mezi kterými dochází ke tření a vzájemnému opotřebení.

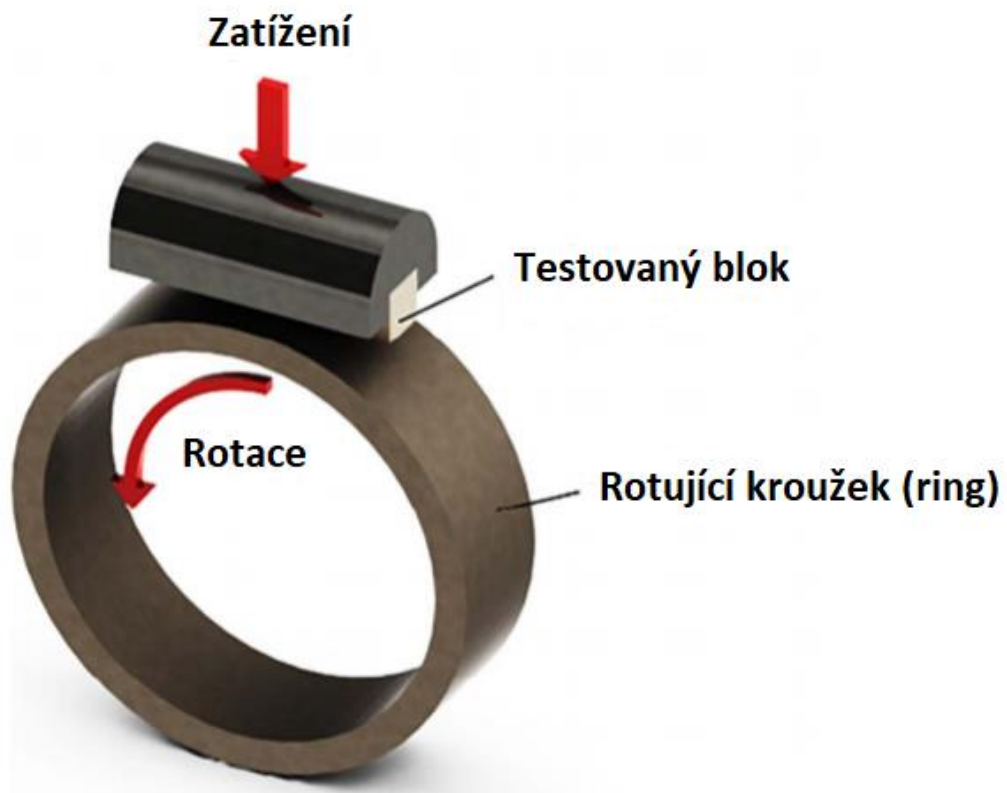
Typické metody, kterými se provádí tribologické měření, je pin-on-disk, kdy kontaktním místem je ploška. Dále ball-on-disk [45], kdy kontaktním místem je bod a po opotřebení kulový vrchlík (obrázek 10). Obě zmiňované metody měří ve 2 módech, tzv. lineární, kdy se na disku pin či kulička (ball) pohybuje po zvolené úsečce tam a zpět. Druhým módem je mód rotační, kdy na disku pin či kulička opisuje kružnici o zvoleném průměru. Používanou metodou je také

block-on-ring tribometrie (obrázek 11) [46], kdy kontaktním místem je úsečka, po opotřebování již část pláště válce.

Tato měření jsou vždy prováděna pod určitým zatížením ve snaze nasimulovat reálné pracovní podmínky třecích dvojic. Po provedení měření je výstupem velikost koeficientu tření a následně se pomocí dalších metod měří míra opotřebenění obou materiálů. Z těchto parametrů se následně vyhodnocuje účinnost lubrikace, nanesených vrstev či jejich kombinace.



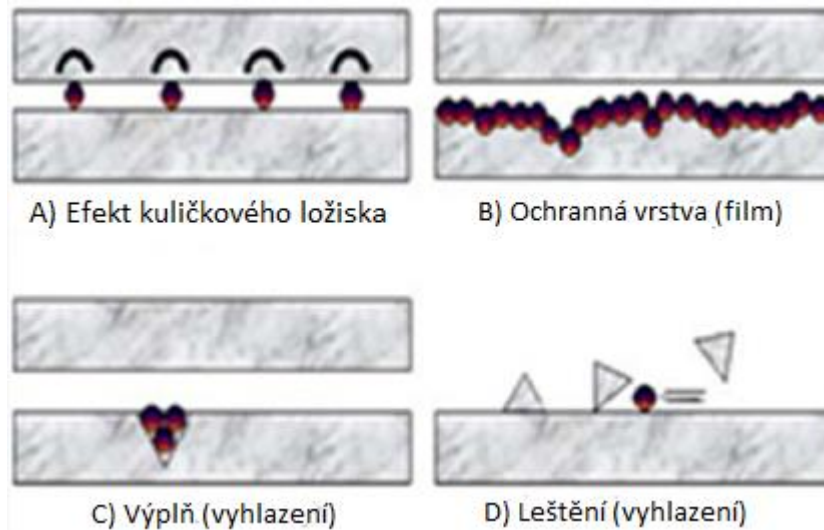
Obrázek 10. Schéma tribometru ball-on-disk, [45], upraveno.



Obrázek 11. Schéma principu metody block-on-ring, [46], upraveno

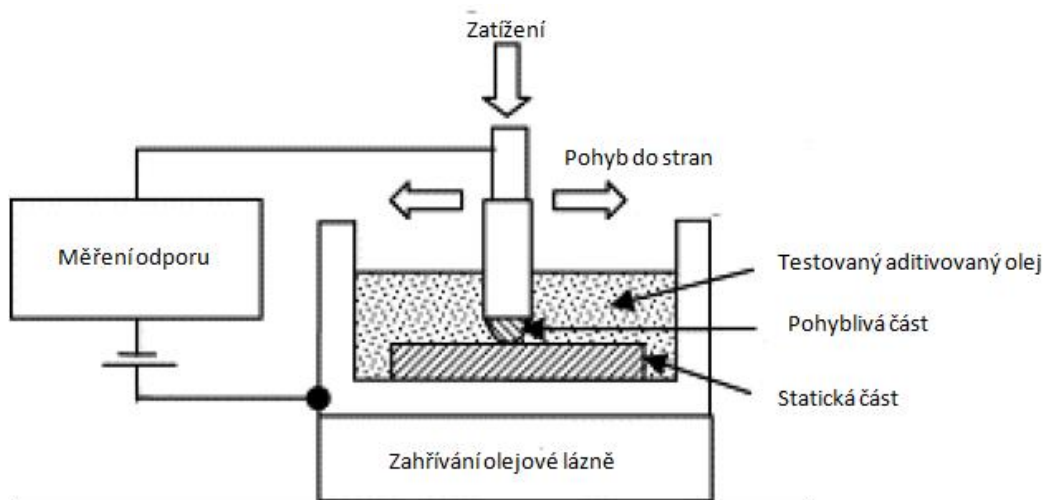
2.4 Vliv přídavku nanočástic na tření

Princip působení nanočástic v lubrikantech alespoň částečně objasňuje Maharaja [47] ve svém konferenčním příspěvku. Principů lze jmenovat hned několik. Obrázek 12 popisuje 4 základní teorie o působení nanočástic. Na obrázku A) je graficky znázorněn efekt kuličkového ložiska, díky kterému se snižuje koeficient tření dvou materiálů. Na obrázku B) je znázorněn ochranný film, který se vytvoří z nanočásticového aditiva na povrchu materiálu a slouží jako ochrana před opotřebením a v závislosti na materiálu více či méně pozitivně ovlivní i koeficient tření. Na obrázcích C) a D) vidíme princip vyhlazení povrchu. Grafická vizualizace C) demonstruje proces vyplnění nerovnosti na povrchu. Na druhé straně obrázek D) ukazuje leštění povrchu. Oba tyto procesy mají společné zahlázení povrchu a tím vylepšení kluzných vlastností.



Obrázek 12. Grafické znázornění principů účinku nanočástic, Maharaja [47], upraveno.

Wu [48] se svým týmem zkoumal účinek oxidu měďnatého s průměrnou velikostí 5 nm, oxidu titaničitého s průměrnou velikostí 80 nm a nanodiamantů s průměrnou velikostí 10 nm. Jako lubrikant byl zvolen olej motorový a klasický olej bez příměsí. Nanočástice byly pro experiment nejdříve rozpuštěny v glykolu. Do motorového oleje tedy byla přidána suspenze nanočástic a glykolu tak, aby výsledná hmotnostní koncentrace nanočástic byla 1 %. Celkově se lubrikační suspenze skládala z 90 % motorového oleje a 10 % glykolu s nanočásticemi. Samotné měření opotřebení a tření bylo měřeno aparaturou zobrazenou na obrázku 13. Měření odporu v aparatuře může být využito ke sledování tvorby nevodivé vrstvy z aditiv na vodivém podloží. Pro samotné měření tření byly nastaveny parametry zatížení 200 N a rychlost pohybu byla 120 mm/s. Statická část byla šedá litina FC 25 a pohyblivá část ocelový plíšek s 0,1 mm tlustou vrstvou chromu. Pro experiment s opotřebením byla pohyblivou částí kulička z chromované oceli a statickým protikusem šedá litina FC25 a parametry tribometru byly nastaveny na rychlost 30mm/s se zatížením 100 N. Opotřebení motorového oleje kleslo o 16,7 % a tření dokonce o 18,4 %.

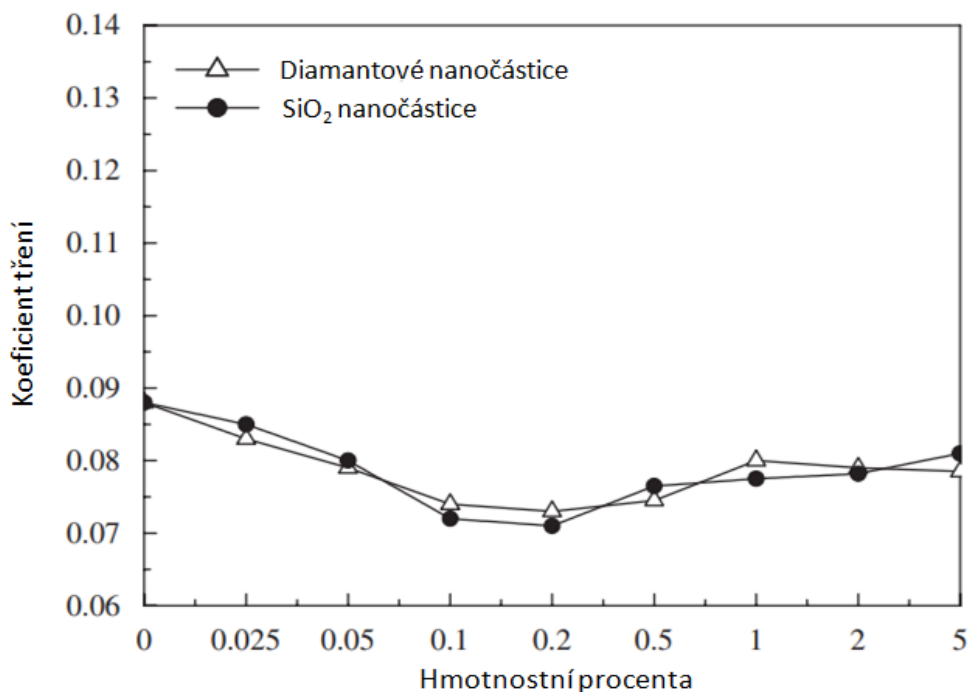


Obrázek 13. Aparatura pro měření opotřebení a tření - tribometr. Wu [48], upraveno.

Výsledky tohoto výzkumu byly zveřejněny v prestižním časopise *Wear* v roce 2007.

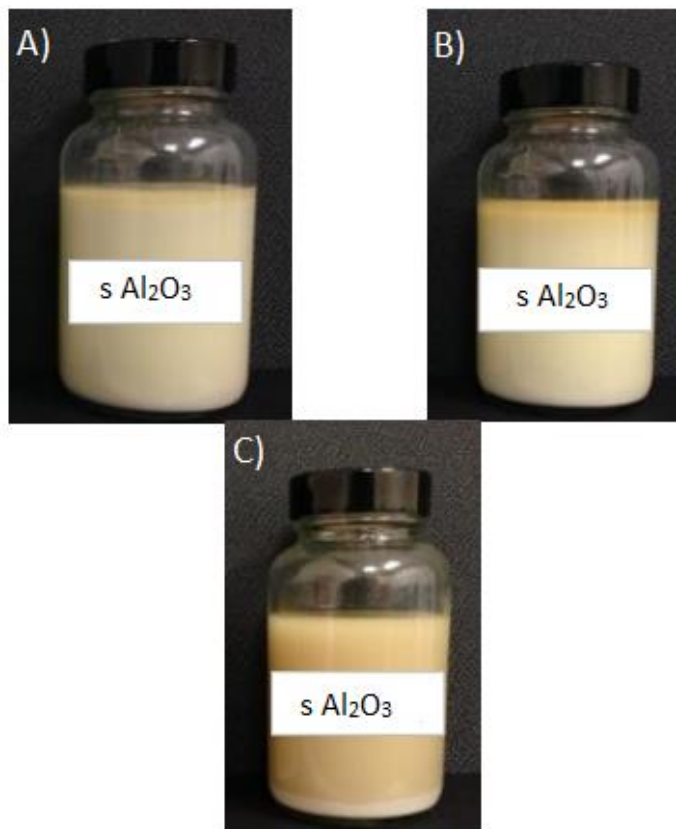
O funkcionalizaci nanočástic, konkrétně nanočástic SiO_2 a nanodiamantů, hovoří Peng [49] ve své publikaci. Funkcionalizací se zabývá z důvodu aglomerace částic v lubrikantu, konkrétně v parafínu. Oba druhy nanočástic byly funkcionalizovány v ethanolu kyselinou olejovou při teplotě $70\text{ }^\circ\text{C}$ v ultrazvukové lázni. Díky této funkcionalizaci byla získána stabilní suspenze nanočástic v oleji.

V této práci kolektiv autorů řeší také vliv aditivace těchto částic v parafínu na opotřebení a koeficient tření. Z provedených měření je jako ideální množství aditivace uvedeno 0,2 hmotnostního procenta pro SiO_2 i nanodiamanty. Konkrétní hodnoty měření jsou zachyceny v grafu na obrázku 14.



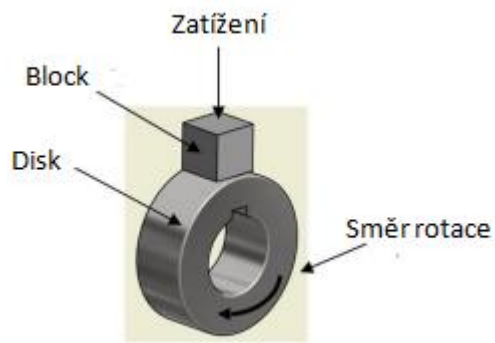
Obrázek 14. Vliv množství aditiva na koeficient tření, dle Penga [49]. Upraveno.

Chua Abdullah [50] zkoumal vliv Al_2O_3 na vlastnosti oleje pro vznětový motor se specifikací 15W40. Tato specifikace je vhodná pro celoroční použití v mírných klimatických podmínkách. Pro aktivaci byly vybrány nanočástice s velikostí 70 nm. Aby nedocházelo v oleji k aglomeraci nanočástic, bylo nutné funkcionalizovat je kyselinou olejovou. Samotnou funkcionalizací se kolektiv autorů nezabývá. Zaměřením práce je sledovat ovlivnění vlastností aktivovaného oleje při přidání 0,5 hmotnostního procenta funkcionalizovaných nanočástic. Z provedených měření nebyl zjištěn žádný marginální vliv aditivace. Zvýšil se pouze podíl kyselin v oleji, což je způsobeno právě zmiňovanou funkcionalizací. Problém spojený se zvýšením podílu kyselin je ovšem koroze materiálu. Zásadním výstupem práce je problematika sedimentace. Autoři nechali vzorek v klidu 24 h (obrázek 15 A), 168 h (obrázek 15 B) a 720 h (obrázek 15 C).

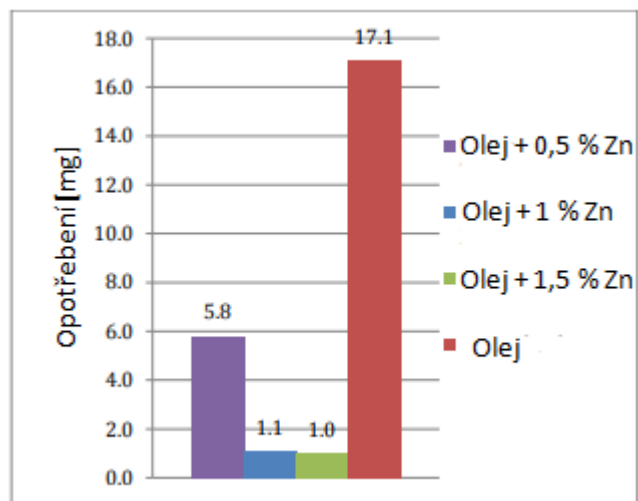


Obrázek 15. Sedimentace funkcionalizovaných nanočástic Al_2O_3 kyselinou olejovou. Chua Abdullah [50], upraveno.

Vliv aditivace nanočásticemi zinku zkoumal Muzakkir [51]. Zkoumán byl obyčejný základní olej bez aditivace. Aditivován byl až před samotným experimentem nanočásticemi zinku v hmotnostním podílu 0,5 %, 1 % a 1,5 % se surfaktantem citrátem amonným za ultrazvukování po dobu 1 hodiny. K měření opotřebení byla použita metoda block on ring, jejíž schéma je na obrázku 16. Dosažené výsledky byly zpracovány do grafu na obrázku 17. Při dopování 0,5 % se opotřebení snížilo o více než 66% v porovnání se samotným neaditivovaným olejem, při dopování 1,5 % dokonce o 94 %. Rozdíl mezi dopováním 1 % a 1,5 % byl pouhých 9 %. Z tohoto měření jasně vyplývá, že s přibývajícím hmotnostním podílem neklesá opotřebení přímo úměrně, ale po dosažení určitého nasycení oleje se již vlastnosti mění jen málo.



Obrázek 16. Schéma metody block-on-disk. Muzakkir [51], upraveno.



Obrázek 17. Graf demonstrující rapidní snížení opotřebení díky aditivaci nanočásticemi zinku. Muzakkir [51], upraveno.

3 Experimentální část

Pro testy byl zvolen kvalitní syntetický motorový olej, který byl aditivován zvolenými typy nanočástic. Nanočástice byly syntetizovány pomocí metody self-combustion, řadící se do zelených syntéz. Účinky aditivování byly vyhodnocovány na základě studia opotřebení třecích dvojic.

3.1 Popis oleje

Jako lubrikant byl zvolen olej Castrol GTX Ultraclean. Tento olej se vyznačuje specifikací 10W-40, která je vhodná pro evropské podnebné podmínky. Jedná se o zcela běžný motorový olej, který je na trhu k zakoupení v cenové relaci 500 Kč / 5 l. Dle slov výrobce olej zabraňuje vytváření kalů, je odolný proti teplotní degradaci a poklesu viskozity. Další užitečnou vlastností oleje je ochrana proti teplotní oxidaci.

3.2 Výběr aditiv

Na základě dostupné literatury bylo vybráno 5 typů nanočástic. Oxid měďnatý (CuO), oxid zinečnatý (ZnO), oxid hlinitý (Al₂O₃), oxid křemičitý (SiO₂) a sulfid molybdeničitý (MoS₂). Kromě zakoupeného oxidu křemičitého byly nanočástice syntetizovány v laboratořích katedry chemie TUL. Oxidické nanočásticové prášky by dle teorie měly mít funkci abrazivní, čili vyleštit povrch, či v případě kulovitého tvaru částic sloužit jako „nanoložiska“. Sulfid molybdeničitý má již sám o sobě dobré kluzné vlastnosti (viz obrázek 12 B), a proto by měl ovlivnit měření i tímto způsobem.

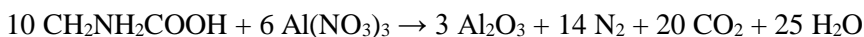
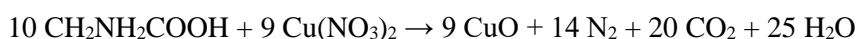
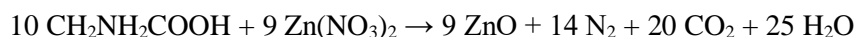
3.3 Vzorky, metodika – syntéza nanočástic

Následující oddíl pojednává o konkrétních metodách, které byly zvoleny pro syntézu nanočástic.

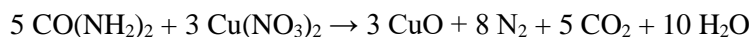
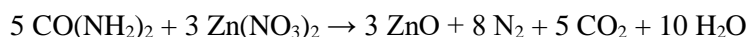
3.3.1 Syntéza metodou self-combustion

Metodou self-combustion, volně přeložitelnou jako metodu „samovznícení“, byly syntetizovány částice oxidu měďnatého, zinečnatého a hlinitého. Za prekurzory byly zvoleny trihydrát dusičnanu měďnatého (Lachner, min. 98 %), hexahydrát dusičnanu zinečnatého (Lachner, min. 99 %) a nonahydrát dusičnanu hlinitého (Lachner, min. 98 %). Jako paliva pro každou sérii vzorků byly použity glycin (Lachner, min. 99 %), močovina (Lachner, min. 99,5 %), kyselina citronová (Lachner, min. 99,8 %), ethylenglykol (Lachner, min. 99,5 %) a glukóza (Lachner, min. 99,5 %). Tato paliva byla přimíchána stechiomericky (viz rovnice níže) pro první sadu vzorků a poté v nadbytku. Stechiometrické rovnice byly sestaveny dle citované literatury a vyčísleny. Nadbytek byl zvolen z důvodu naprosté jistoty kompletní komplexace iontu kovu molekulami paliva. Palivo také do reakce dodává energii při samotném vznícení vzorků při tepelném zpracování.

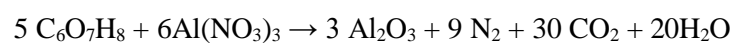
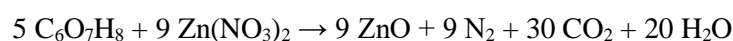
Glycin:



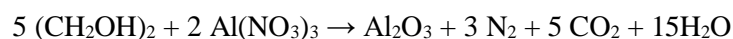
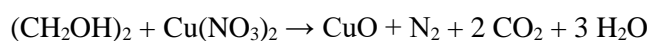
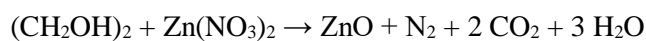
Močovina:



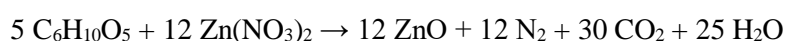
Kyselina citronová:



Etylenglykol:



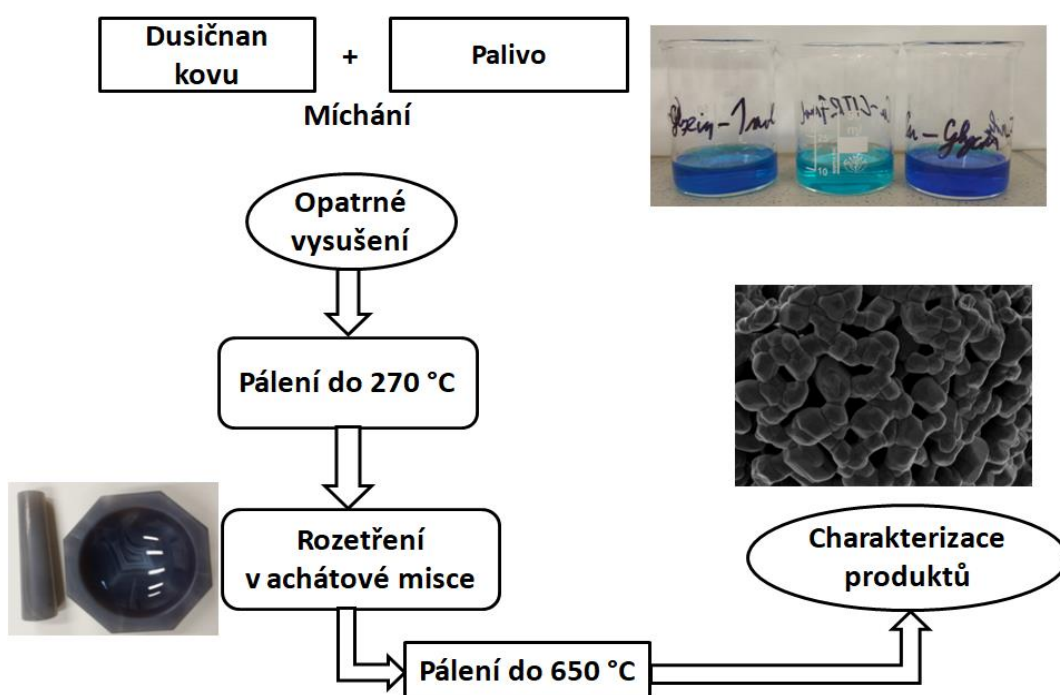
Škrob:



Konkrétní navážky jsou uvedeny v tabulce 1. Názorné schéma syntézy self-combustion je zachyceno na obrázku 18.

		Glycin [g]	Močovina [g]	Kyselina citronová [g]	Etylenglykol [g]	Glukóza [g]
Al ₂ O ₃	Dle rovnice	0,33	0,40	0,61	0,41	0,27
	3 moly	0,60	0,96	1,53	0,50	1,30
ZnO	Dle rovnice	0,28	0,34	0,36	0,55	0,22
	2 moly	0,76	0,61	1,29	0,63	1,63
CuO	Dle rovnice	0,32	0,38	0,41	0,24	0,26
	2 moly	0,58	0,46	1,47	0,48	1,20

Tabulka 1: Tabulka navážek v gramech



Obrázek 18. Schéma metody self-combustion

3.3.2 Syntéza oxidu měďnatého

Jako výchozí látka pro syntézu oxidu měďnatého byl zvolen trihydrát dusičnanu měďnatého. Navážené množství paliv bylo v souladu s hodnotami v tabulce 1, navážka dusičnanu kovu byla 1 g. Postup pro celou sérii byl jednotný. Nejdříve byl navážen dusičnan a rozpuštěn v 10 ml vody. Poté bylo přidáno přesné množství paliva a roztok byl důkladně promíchán. Již během rozpouštění paliva byla pozorována barevná změna vzorků, viz obrázek 19.

3.3.3 Syntéza oxidu zinečnatého

Trihydrát dusičnanu zinečnatého byl zvolen jako výchozí látka pro sérii experimentů. Počáteční navážka dusičnanu byla 1 g a za stálého míchání byla tato navážka rozpuštěna v 10 ml destilované vody. Navážka paliva odpovídala hmotnostem v tabulce 1. Palivo bylo rozpuštěno také za stálého míchání, dokud nebylo vše rozpuštěno a vzorek nebyl homogenizován.

3.3.4 Syntéza oxidu hlinitého

Prekurzorem pro oxid hlinitý byl zvolen nonahydráthydrát dusičnanu hlinitého. Výchozí navážka 1 g byla zcela rozpuštěna v 10 ml destilované vody. Do roztoku byla přimíchána a zcela rozpuštěna navážka paliv pro celou sérii vzorků dle tabulky 1. Celý roztok byl důkladně promíchán, aby došlo k homogenizaci vzorků.

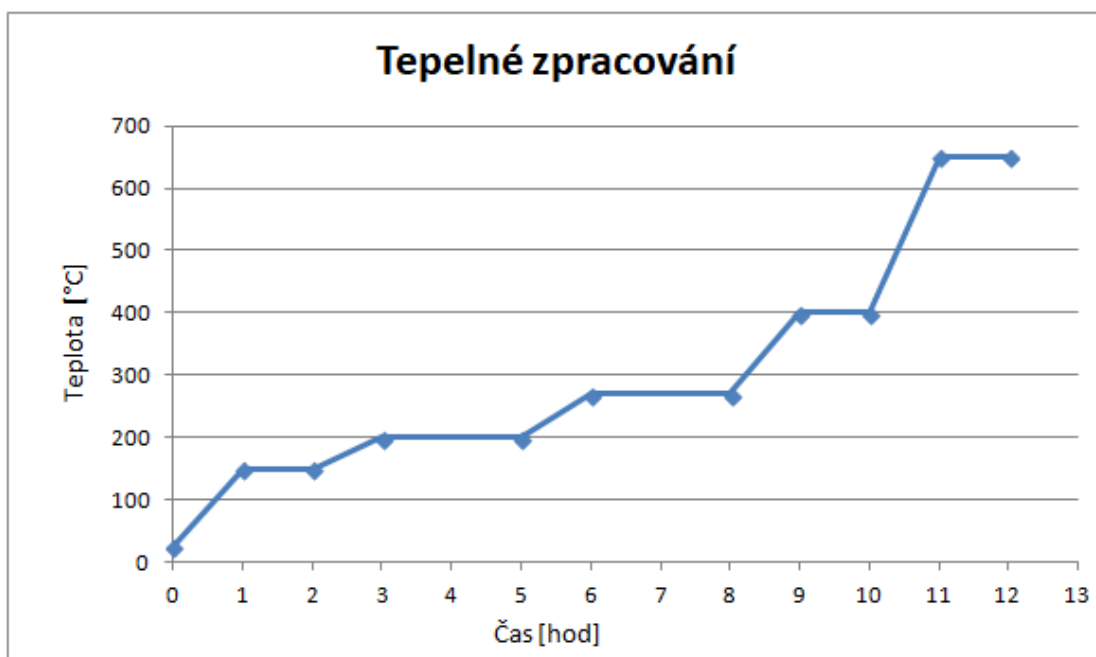
3.3.5 Tepelné zpracování

Po homogenizaci byly vzorky vysušeny v sušárně při teplotě 90 °C po dobu 12 h. Za tuto dobu se vypařila veškerá voda a v kádinkách zbyla pouze sušina. Z obrázku 19 je zřejmé, že každé činidlo komplexuje ionty kovu, konkrétně mědi, jinak. Projeví se to právě barevnou změnou sušiny.



Obr. 19. Prekurzor CuO po evaporaci vody.

Pro vznik oxidického prášku nanočástic je nutné sušinu tepelně zpracovat. Komplex z kovového iontu a paliva je stabilní i při vyšších teplotách a právě díky této stabilitě se založí více menších krystalizačních jader, které s rostoucí teplotou nabývají rozměrů nanočástic. Tepelné zpracování probíhalo dle obrázku 20. Zásadní děj, zažehnutí reakce, probíhá při teplotě okolo 200 °C. Proto jsou nárůsty teplot okolo této kritické teploty pozvolné.



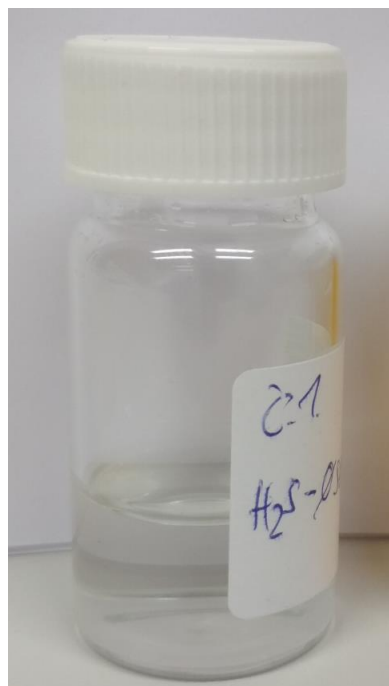
Obrázek 20. Křivka tepelného zpracování.

3.3.6 Syntéza pomocí mikrovlnného reaktoru

Pro syntézu MoS_2 byla vybrána metoda za použití mikrovlnného reaktoru. Ten umožňuje kontrolovat množství vyzářené energie a také umožňuje spočítat množství energie pohlcené vzorkem. Mikrovlnný reaktor také umožňuje zabývat se reakcemi za zvýšené teploty a tlaku. Tlak i teplotu je možné pozorovat online v počítačové aplikaci. Přesné sledování parametrů umožňuje odladit reakci k požadovanému produktu.

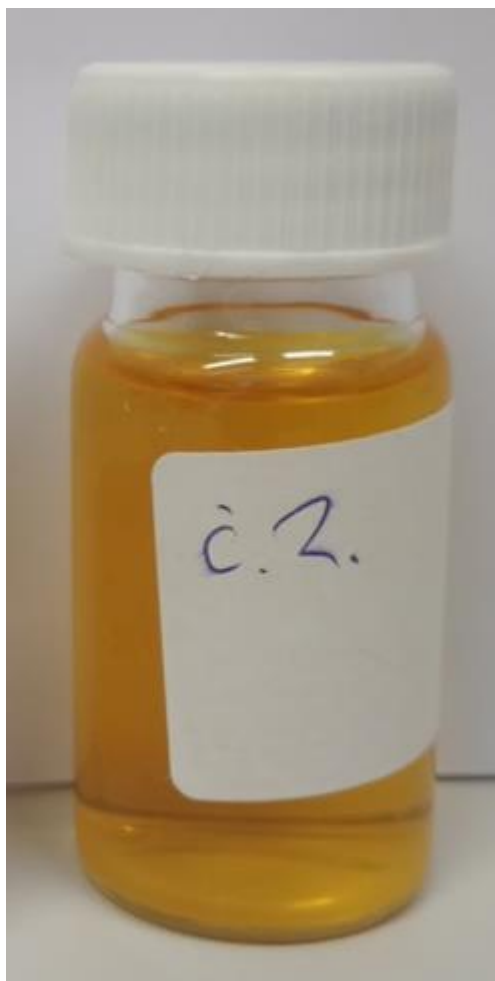
Byly provedeny 3 prvotní pokusy pro zjištění vhodných parametrů experimentu. Výchozími látkami byl $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, thiomocovina a HCl . Prvním krokem bylo odvážení 0,5 g molybdenanu sodného, který byl rozpuštěn v 30 ml destilované H_2O . Po rozpuštění molybdenanu bylo odváženo a přisypáno 0,47 g thiomocoviny. Roztok byl míchán do úplného rozpuštění thiomocoviny na magnetické míchačce za pokojové teploty. Takto připravený roztok měl pH 8,9, nicméně dle citované publikace [41] je třeba mít pH roztoku lehce kyselé, konkrétně 6,1. Toho bylo docíleno přidáním 10 mikrolitrů 33% kyseliny chlorovodíkové.

Pro první experiment byly nastaveny parametry mikrovlnného reaktoru na tlak 30 barů a teplotu 220 °C při výkonu 50 %, čili 300 W. Po uplynutí 15 minut byl reaktor vypnut a směs byla samovolně zchlazena na pokojovou teplotu. Z roztoku byl cítit sirovodík a ani po odstátí nebyla pozorována sraženina (obrázek 21).



Obrázek 21 První vzorek z mikrovlnného reaktoru

Druhý experiment byl proveden zcela totožně, aby se zkoumal vliv reakce na stejnou reakční směs. Mírně kyselý roztok (pH 6,1) byl nyní v teflonovém reakčním kelímku vystaven tlaku 50 barů a teplotě 220°C po dobu 30 minut a výkonu 480W, což odpovídá 80% maximálního výkonu. Po uplynutí reakčního času byl roztok ponechán při pokojové teplotě do vychladnutí a vyrovnání tlaků. Výsledný roztok měl naoranžovělou barvu bez viditelné sraženiny i po delším klidovém stání vzorku (obrázek 22).



Obrázek 22. Výsledek druhé syntézy v mikrovlnném reaktoru.

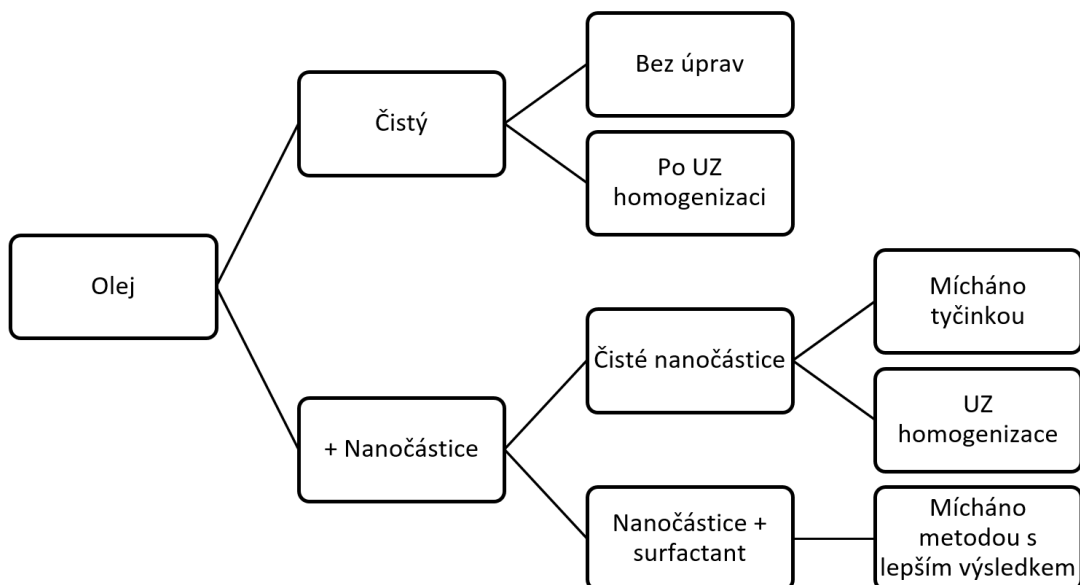
Ve snaze výrazně ovlivnit reakci byl třetí experiment proveden za výrazně sníženého pH. Navážky molybdenanu a thiomčoviny zůstaly stále stejné, ale do roztoku byl přidán 1 ml 33% kyseliny chlorovodíkové, který upravil výsledné pH až na 0,53. Parametry mikrovlnného reaktoru byly zachovány na teplotě 220 °C a tlaku 50 barů. Doba reakce za těchto podmínek byla 30 minut. Po vychladnutí na pokojovou teplotu a vyrovnání tlaku byla reakční směs tmavomodře až černě zbarvena s výraznou usazeninou na dně. Po přelití suspenze s produktem reakce a následném odstátí pevná fáze sedimentovala (obrázek 23).



Obrázek 23. Výsledek třetího experimentu.

3.3.7 Metodika zkoumání tribologických vlastností - optimalizace

Pro efektivní zkoumání vlivu nanočástic na tribologické vlastnosti aditivovaného lubrikantu bylo třeba optimalizovat celý postup od aditivace, přes homogenizaci až k samotnému tribologickému měření. Abychom byli schopni popsat účinek dispergace nanočástic v oleji, bylo vytvořeno schéma postupu (obrázek 24) tribologických měření, které mělo za cíl nalézt nejvhodnější metodu dispergace nanočástic a jejich účinek na třecí dvojice. První měření bylo provedeno na čistém oleji ze zásobní lahve, bez jakékoliv úpravy. Následovalo měření zásobního oleje po vystavení rázům z ultrazvukového homogenizátoru. Tato dvojice měření měla za cíl prokázat či vyvrátit negativní účinky energie z ultrazvuku.



Obrázek 24. Schéma metodiky pro výběr vhodné dispergační metody.

3.4 Charakterizace nanočástic

Vzorky nanočástic byly podrobně charakterizovány elektronovou rastrovací mikroskopií na mikroskopu UHR FE-SEM ZEISS Ultra Plus s energiově-disperzní analýzou. Velikost částic byla měřena obrazovou analýzou pomocí softwaru NIS-Elements.

3.5 Rozbití shluků nanočástic

Velkým problémem nanočástic v práškové formě je jejich shlukování do větších celků. V této práci byla experimentálně vyzkoušena řada metod pro rozbití těchto shluků a jejich dispergaci. Konkrétně se jednalo o míchání na excentrické míchačce, ultrazvukování pomocí ultrazvukové čističky a ultrazvukování pomocí ultrazvukového homogenizátoru, který produkuje ultrazvukové rázy.

Speciální kombinací, která byla experimentálně ověřena, bylo ultrazvukování nanočástic v etanolu pomocí rázů z homogenizátoru. Následně byla suspenze ponechána za atmosférických podmínek v laboratoři, dokud nedošlo k vypaření rozpouštědla. Po vyschnutí byly částice přimíchány do oleje a dále dispergovány ultrazvukem v čističce.

3.6 Aditivace nanočástic do oleje

Aditivace použitých nanočástic probíhala několika způsoby ve snaze zjistit nejvhodnější metodu. Experimentálně bylo ověřeno použití excentrické míchačky. Dále byl ověřen účinek ultrazvuku v ultrazvukové čističce, kdy nanočástice byly vsypány do oleje a v něm dispergovány.

Ověřen byl také účinek nanočástic po dispergaci v etanolu. Tyto částice byly po vhození do oleje dále dispergovány v ultrazvukové čističce po dobu 20 minut.

3.7 Hodnocení tribologických vlastností – tribometr a konfokální mikroskop

Po homogenizaci a dispergaci nanočásticového aditiva v oleji bylo dalším krokem zkoumat vliv aditiva na vlastnosti oleje. K tomu byl použit tribometr (Anton Paar), konkrétně metoda „ball-on-disk“. Za materiál kuličky (ball) byl zvolen korund (Al_2O_3) a jako protikus byl zvolen disk z nástrojové oceli 14 220. Jedná se o konstrukční ušlechtilou mangan – chromovou ocel vhodnou k cementování. Po vyvážení ramena tribometru bylo zvoleno zatížení 10 N. Celková

vzdálenost pro měření byla určena na 500 m na průměru 18 mm. Při zvolené rychlosti trval jeden experiment 2 h a 26 min. Do olejové vany bylo přilito 70 ml oleje, který byl nejdříve temperován na 90 °C a až poté bylo spuštěno samotné měření. Tato teplota byla snahou simulovat teplotní podmínky, kterým je vystaven olej při reálném provozu automobilu.

Po provedení experimentu na tribometru bylo měřeno opotřebení obou materiálů. K tomu byl využit konfokální mikroskop a pro detailní snímky drážky byl použit elektronový rastrovací mikroskop Zeiss. Z měření na konfokálním mikroskopu byla naměřena data o hloubce a šířce drážky v oceli 14 220. Měření bylo provedeno na 4 bodech v drážce po 90 °. Z naměřených dat byla pomocí softwaru Gwyddion změřena šířka a hloubka drážky.

4 Výsledky

4.1 Syntéza jednotlivých typů nanočástic

Následující kapitola je rozdělena dle použitého paliva při syntéze oxidických prášků.

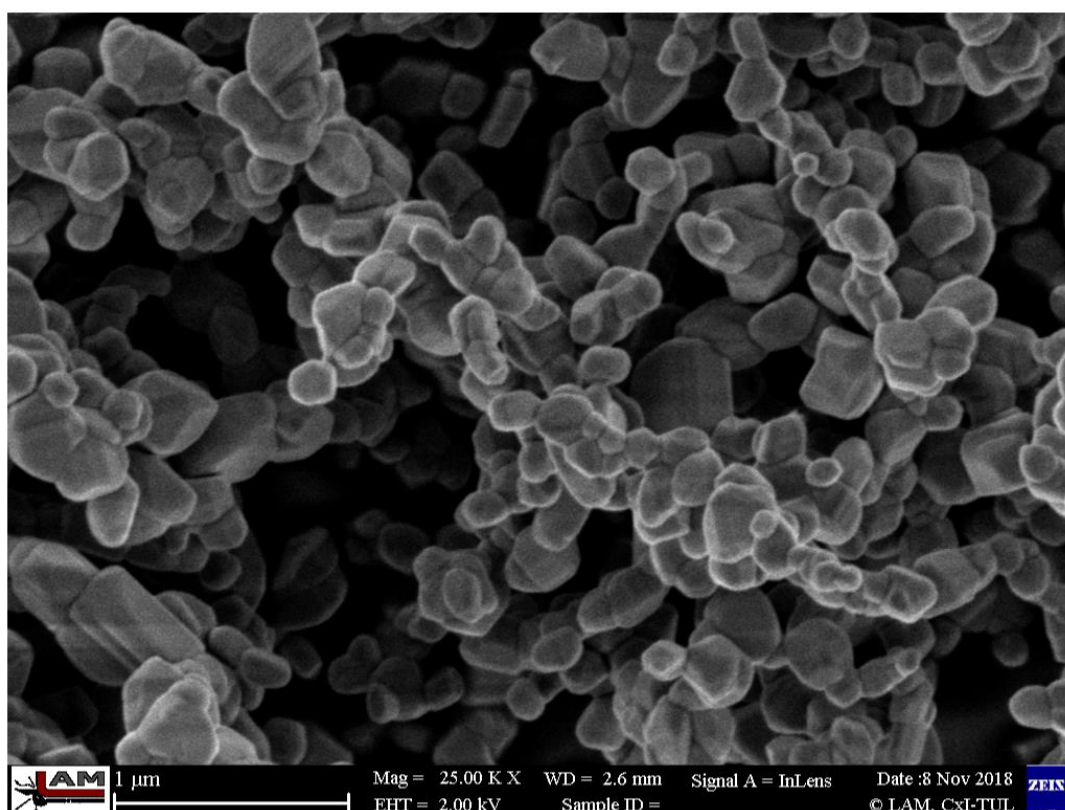
Při analýze na elektronovém rastrovacím mikroskopu byl zjišťován celkový charakter oxidického prášku z hlediska distribuce velikosti částic, míry spečení a tvaru syntetizovaných částic.

4.2 Syntéza oxidu měďnatého

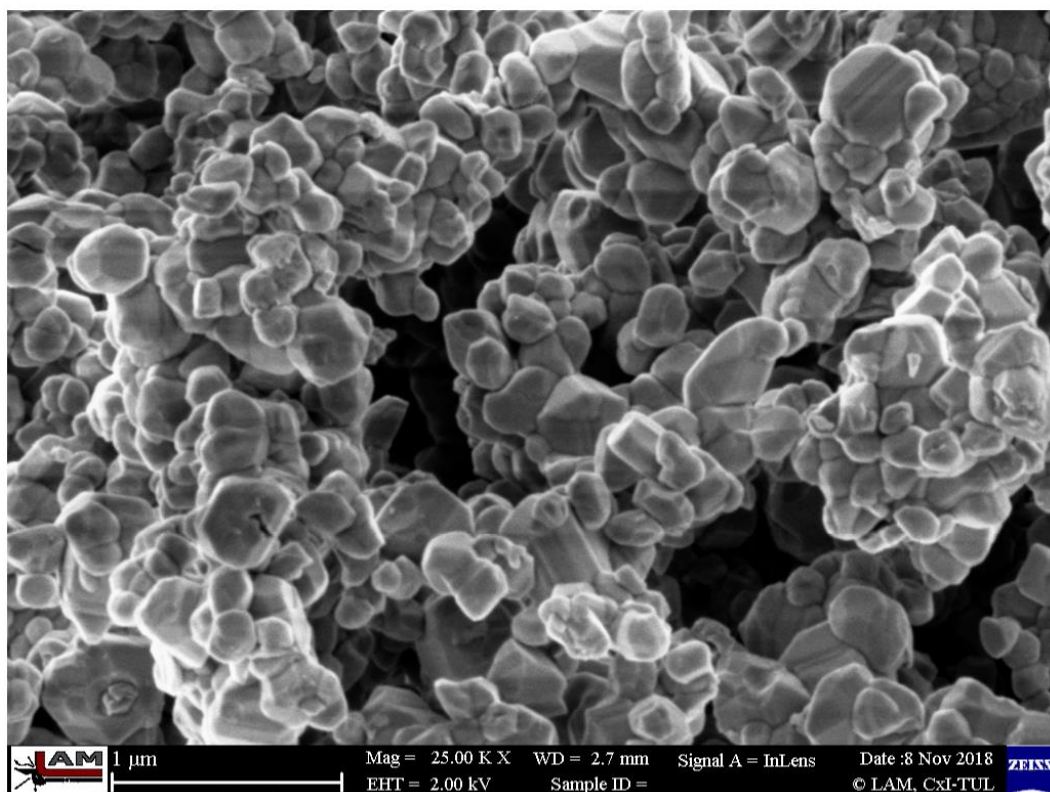
4.2.1 Kyselina citronová

Při syntéze s kyselinou citronovou v rovnováze dle rovnice vznikly nanočástice CuO o velikosti 153 ± 43 nm s typickou jednoklonnou krystalickou mřížkou. Částice jsou shluklé do větších útvarů. Na obrázku 25 je patrná struktura částic, které jsou náhodně uspořádány a částečně spečeny dohromady, ale struktura na pohled vypadá křehce a dává dobrou šanci na úspěšnou dispergaci. Prášek měl pro oxid měďnatý typickou černou barvu.

Syntézou s přebytkem kyseliny citronové vznikly kulovité částice s velikostí 175 ± 48 nm, které jsou silně spečeny po teplotním zpracování. Struktury nemají prakticky žádné póry, které by dávaly naději pro další úspěšnou dispergaci, viz obrázek 26. Prášek měl opět černou barvu.



Obrázek 24. Částice oxidu měďnatého vytvořené pomocí kyseliny citronové dle rovnice.

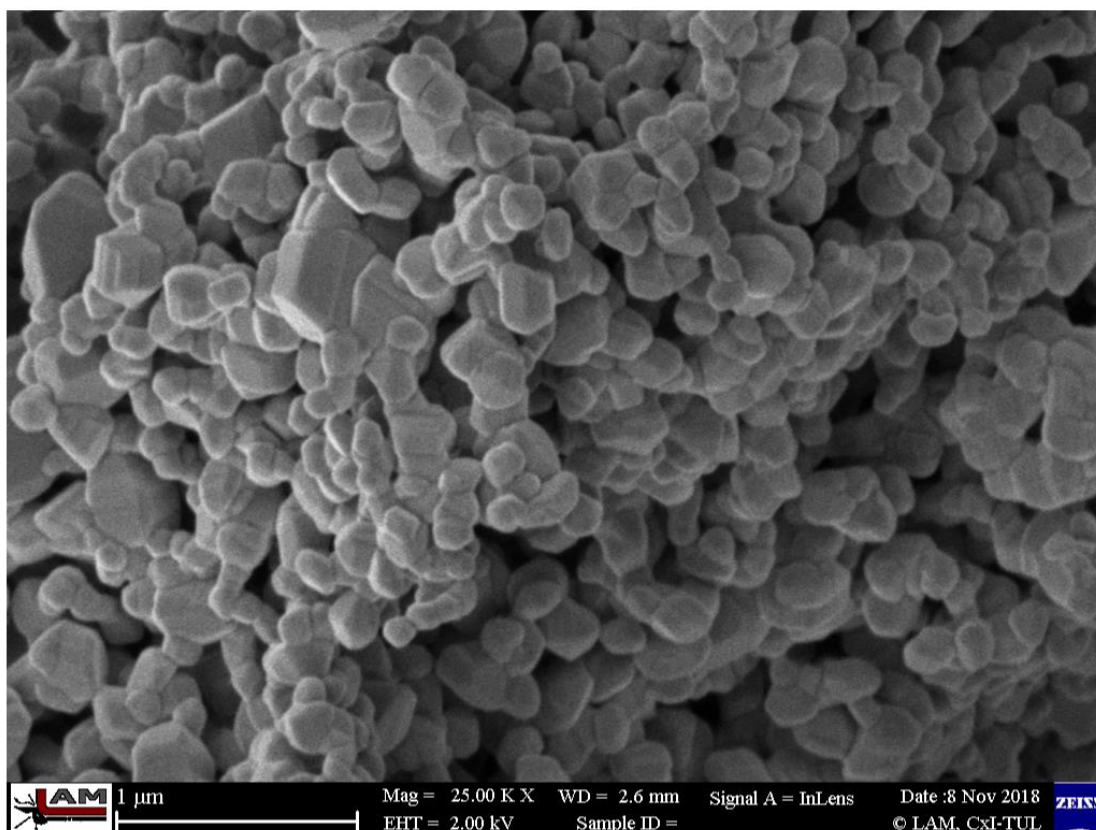


Obrázek 26. Částice CuO vytvořené s přebytkem kyseliny citronové.

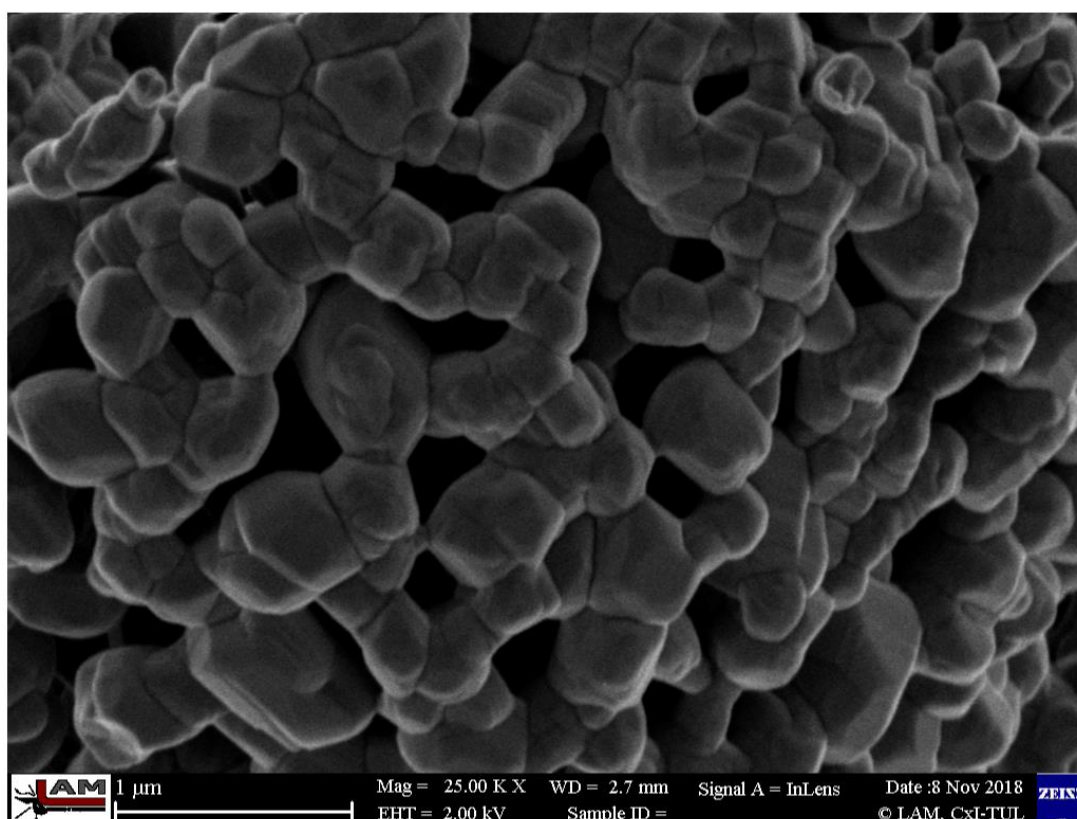
4.2.2 Etylenglykol

Přídavek etylenglykolu jako paliva dle rovnice byl použit pro přípravu částic CuO s průměrem 134 ± 28 nm. V materiálu se vyskytuje větší počet malých pórů, částice jsou ovšem také spečeny, bez povrchové krusty. Tvar je typický pro oxid měďnatý, jedná se o kulovité částice s jasnými ploškami na povrchu, viz obrázek 26.

Jak je patrné z obrázku 27, při zvýšení množství paliva do přebytku vznikly částice větší, konkrétně s průměrem 264 ± 84 nm. Částice mají typický tvar pro CuO, ale jsou větší a více spečené, mezery či póry jsou větší než u vzorku, který vznikl dle předpokládané chemické rovnice. Oba práškové oxidy měly černou barvu.



Obrázek 27. Částice vytvořené pomocí etylenglykolu dle rovnice.

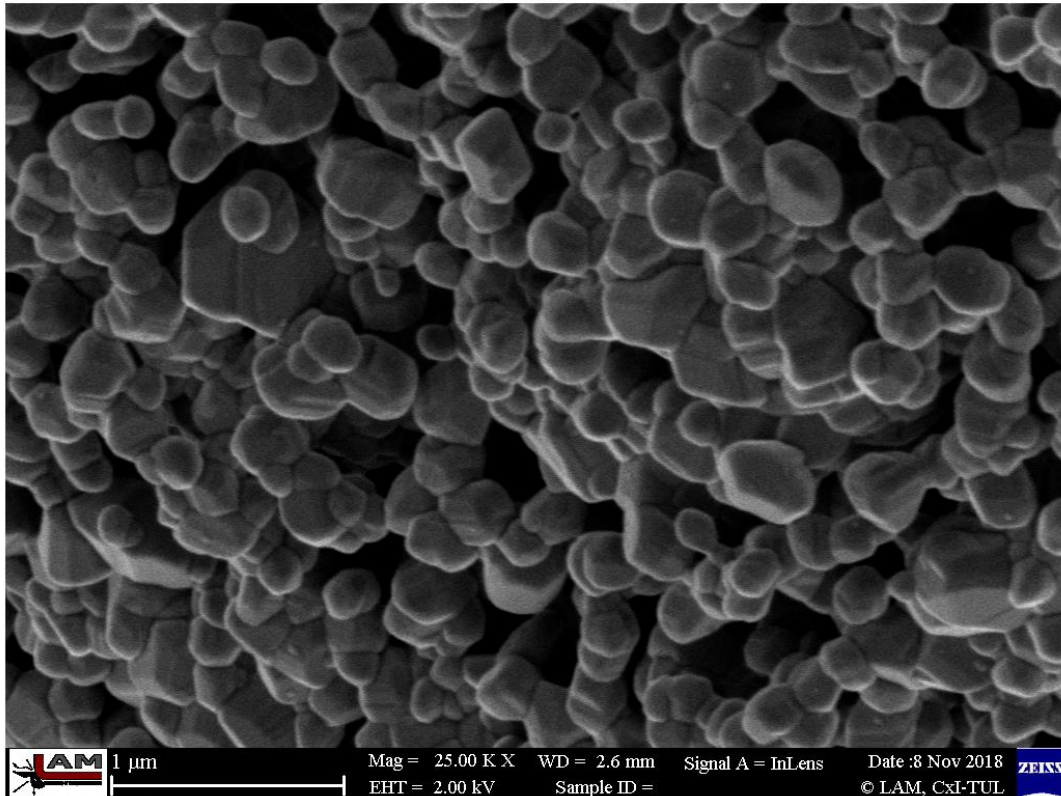


Obrázek 28. Částice CuO vzniklé v přebytku etylenglykolu.

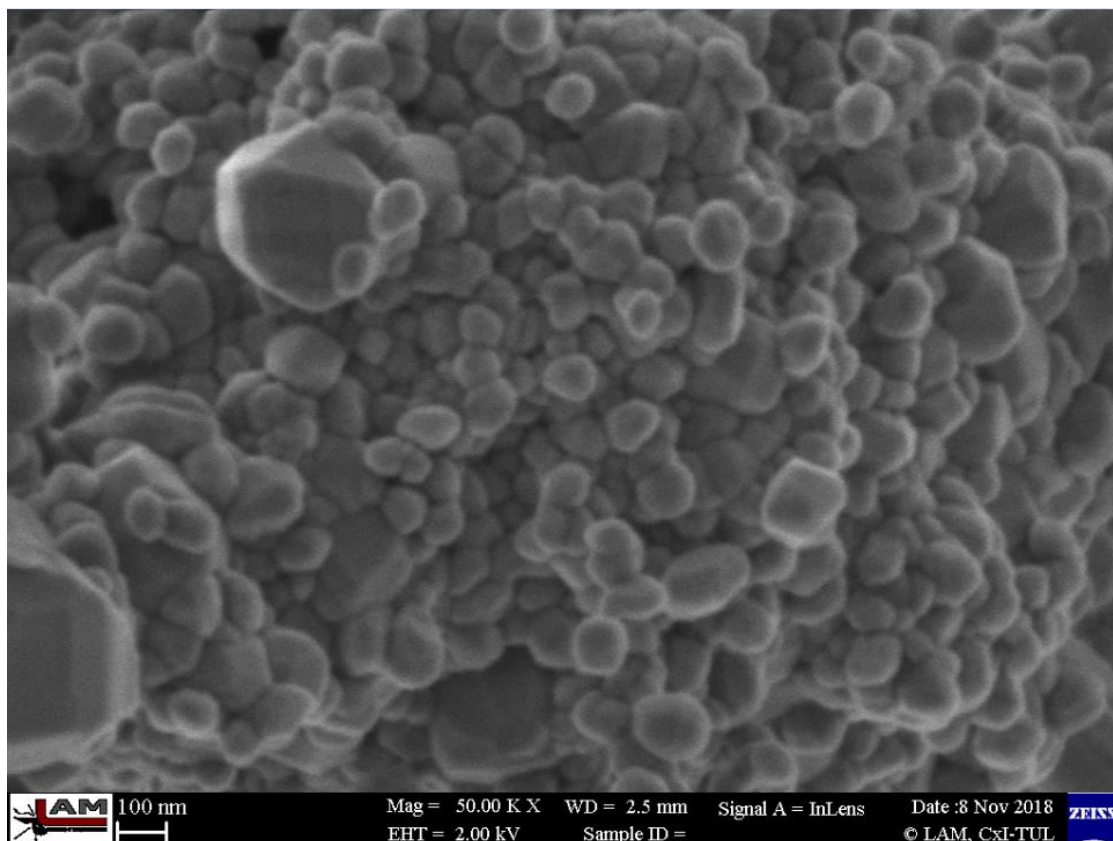
4.2.3 Glukóza

Částice oxidu měďnatého o velikosti 181 ± 41 nm vznikly použitím glukózy jako komplexačního činidla. Částice jeví průměrnou míru spečení s dostatečnými póry a mezerami pro dobrou dispergaci. Na obrázku 29 jsou na těchto kulovitých částicích opět vidět plošky typické pro CuO. Částice se vyskytují ve větších shlucích. Oxidický prášek měl černou barvu.

Při použití nadbytku glukózy vznikly kulovité nanočástice o velikosti 89 ± 19 nm. Ty jsou dominantní fází ve vzorku, jak je zřejmé z obrázku 30. V menším množství se vyskytují větší částice s rozměry okolo 300 nm, na kterých jsou jasně zřetelné plošky. Materiál vykazuje vysokou míru spečení bez povrchové krusty. Prášek opět v typické černé barvě.



Obrázek 29. Syntetizované částice CuO v glukóze, dle rovnice.

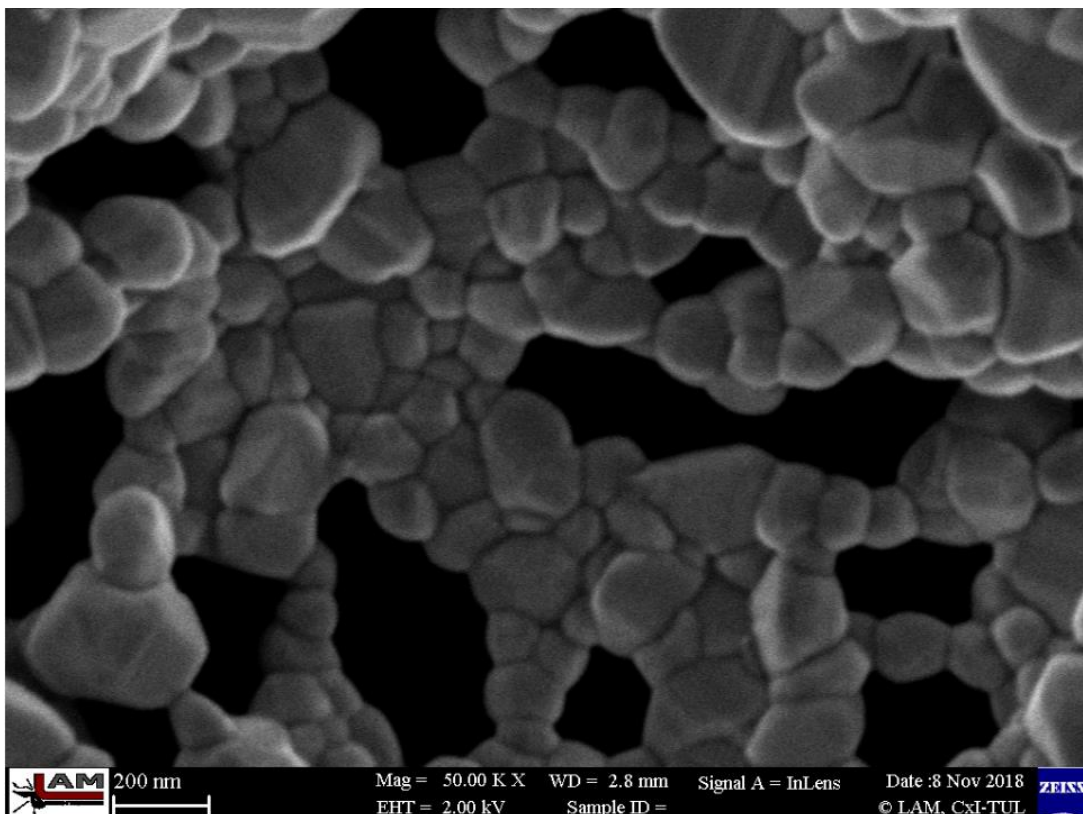


Obrázek 30. Nanočástice CuO připravené v přebytku glukózy.

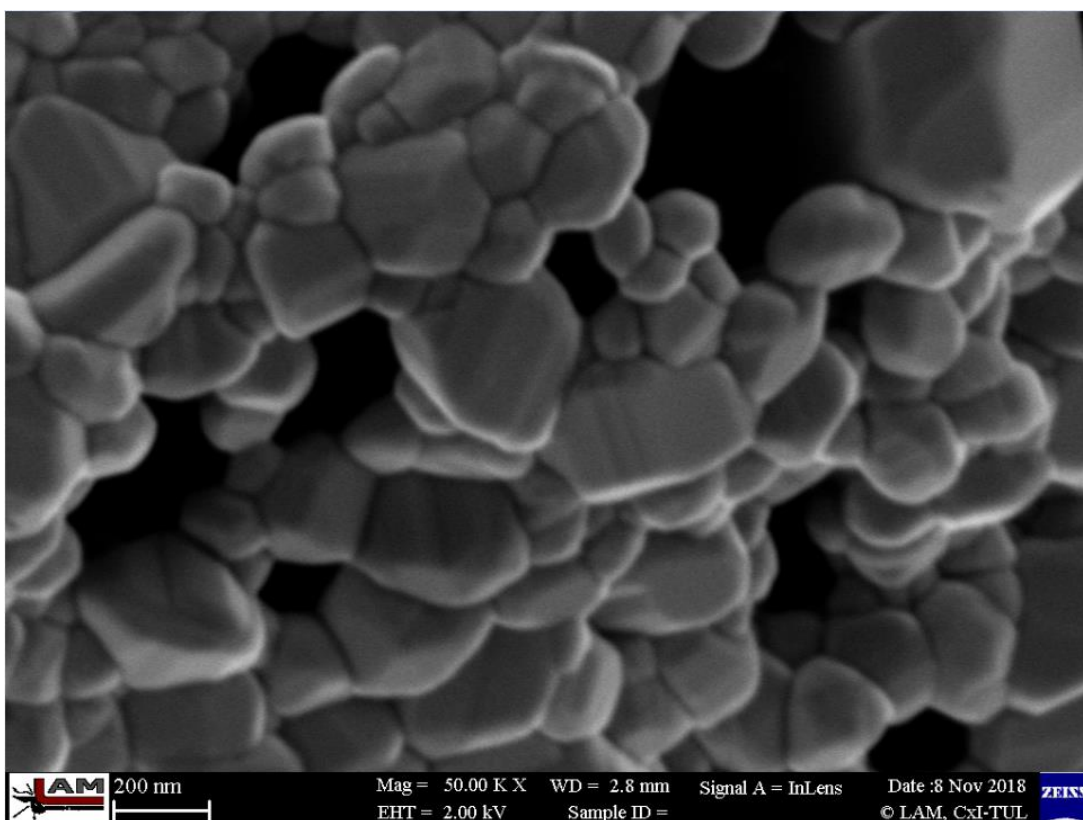
4.2.4 Glycin

Pro použití glycinu je typická struktura s velkými póry. Ta je pozorována i pro oxid měďnatý, jak je patrné z obrázku 31. Samotné částice mají velikost 106 ± 29 nm a typicky pro glycin mají mezi sebou prostor včetně pórů, čili je zde prostor pro dispergaci shluků, ve kterých jsou částice shluklé. Ve vzorku se nevyskytují povrchové spečené krusty. Prášek měl typickou černou barvu.

Syntézou v přebytku glycinu vznikly částice s velikostí 141 ± 33 nm. Shluklé struktury jsou více spečené než v předchozím vzorku. I v tomto vzorku jsou částice kulovitěho tvaru. I přes vyšší míru spečení se stále ve vzorku vyskytují trhlinky patrné na obrázku 32. Zbarvení prášku bylo opět typicky černé.



Obrázek 31. Částice CuO syntetizované pomocí glycinu, dle stechiometrické rovnice.

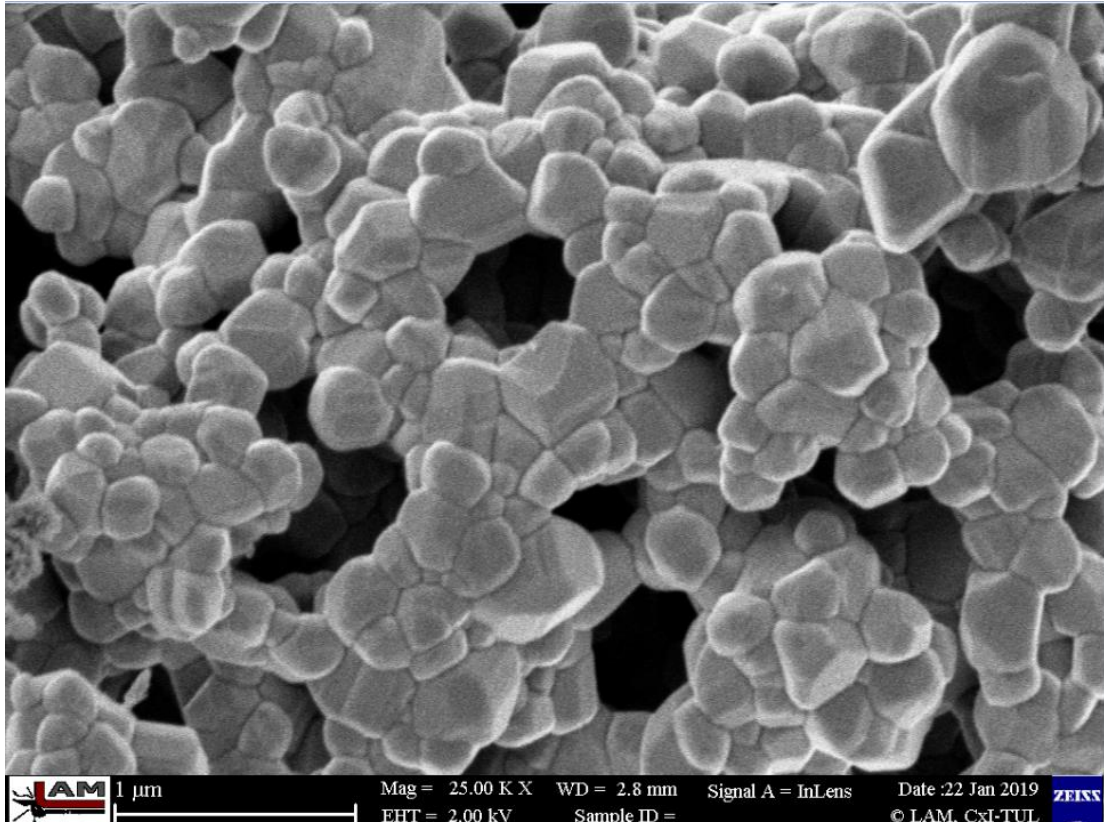


Obrázek 32. Částice CuO syntetizované pomocí přebytku glycinu.

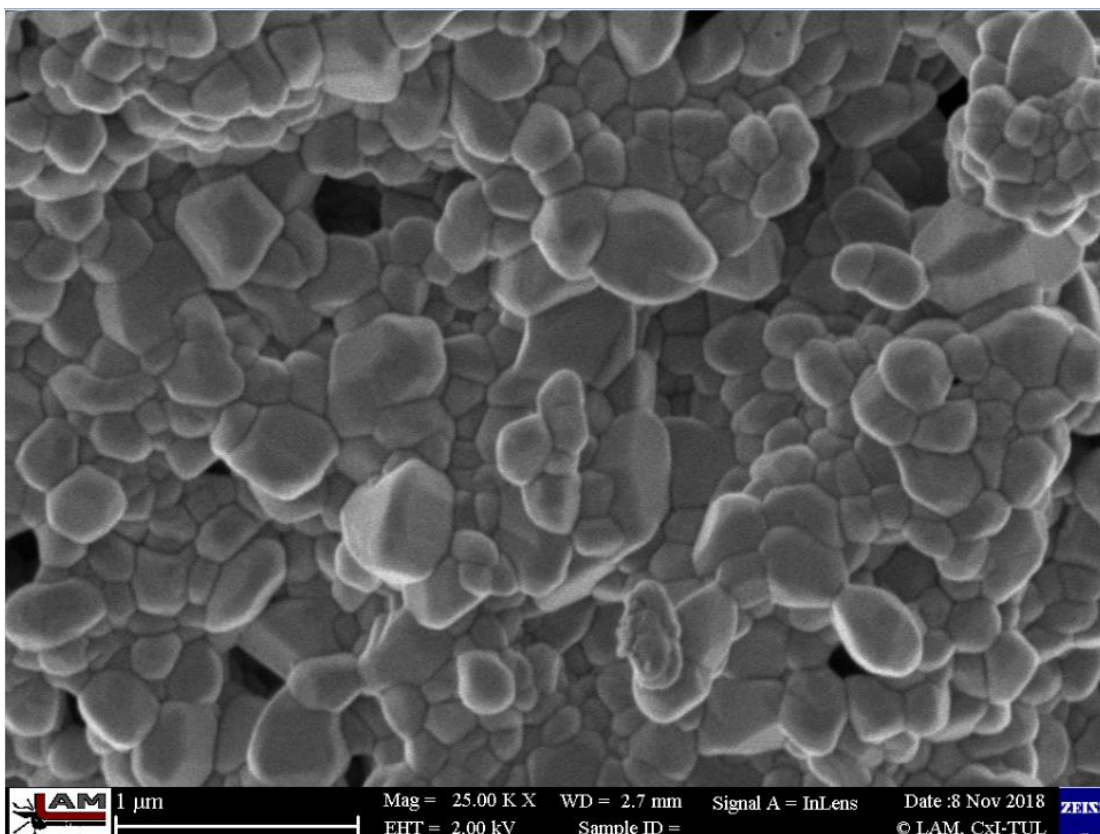
4.2.5 Močovina

Částice oxidu měďnatého s velikostí 151 ± 39 nm vznikly při použití množství močoviny dle rovnice. Částice jsou silně spečené, s malým množstvím pórů či mezičásticového prostoru, viz obrázek 33. Částice ovšem mají stále kulovitý tvar s ploškami jako vzorky předchozí. V tomto vzorku se místy vyskytuje spečená povrchová vrstva částic. Barva prášku byla černá.

Při použití přebytku močoviny vznikly částice s velikostí 200 ± 51 nm. Vzhledem k použití většího množství paliva jsou částice více spečené a větší, jak je vidět na obrázku 34. Tvar částic se jeví stále stejný - kulovitý s ploškami. Ve vzorku se vyskytovaly i spečené povrchové vrstvy. Prášek měl opět černou barvu.



Obrázek 33. Částice oxidu měďnatého, které byly připraveny dle poměrů z rovnice.



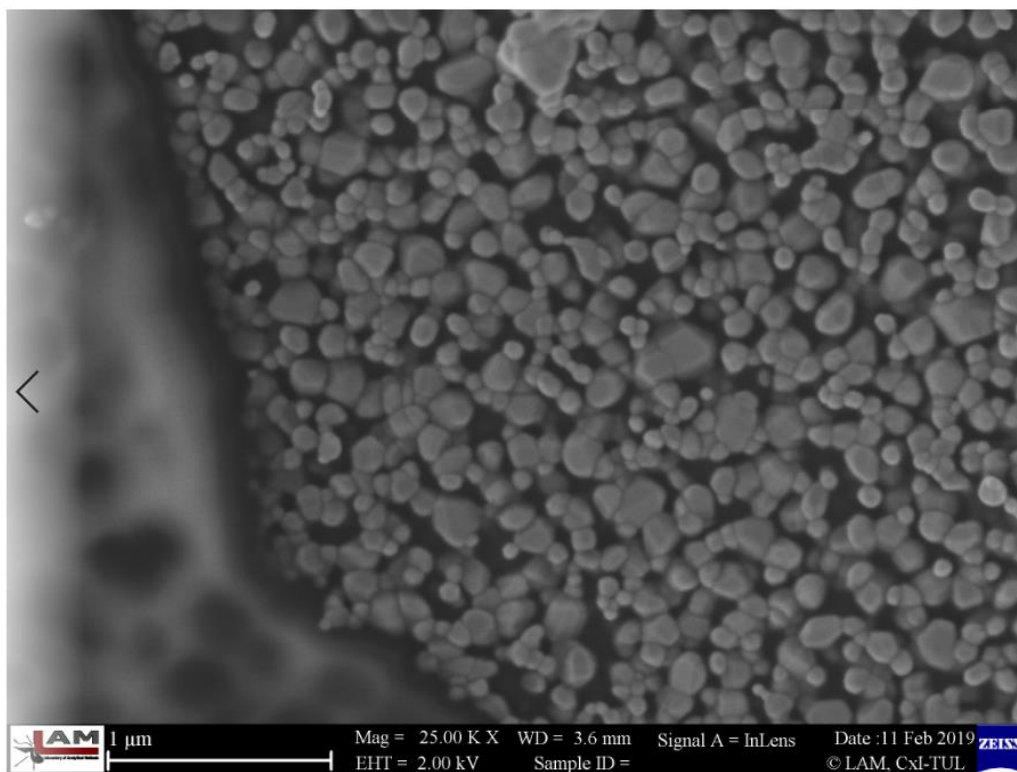
Obrázek 34. Oxid měďnatý připravený v nadbytku paliva.

4.3 Syntéza oxidu zinečnatého

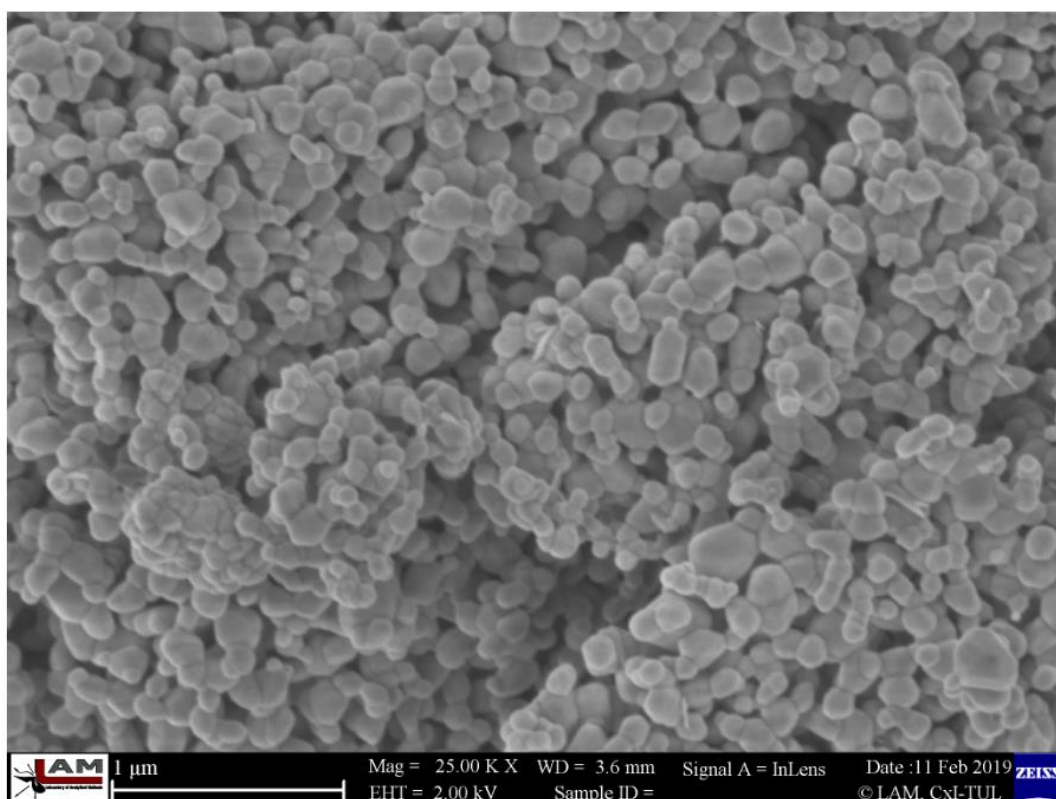
4.3.1 Kyselina citronová

Při použití kyseliny citronové jako paliva a komplexačního činidla v množství poměrově odpovídajícímu předpokládané rovnici, vznikl nanočásticový, bílý oxid zinečnatý. Z obrázku 35 je patrné, že ve vzorku se nachází dvě hlavní velikosti částic. První část má velikost 145 ± 27 nm a je znatelná po celém objemu vzorku. Druhá část nanočástic s velikostí 69 ± 15 nm je ve vzorku více shluklá, nicméně je také roztroušená po celém objemu prášku a tvoří často jakýsi most mezi většími částicemi. Z pozorovaných struktur je zřejmé, že dochází k praskání a rozpadání velkých shluků částic, čemuž napomáhá velké množství prostoru mezi částicemi. Částice mají obecně kulovitý či lehce oválný tvar.

Pro množství paliva 2 moly, čili nadbytek dle rovnice, lze z obrázku 36 zjistit, že materiál je více spečený oproti použití množství paliva dle rovnice. Nicméně i zde můžeme pozorovat dvě velikosti částic. Větší s průměrem 138 ± 26 nm a menší s průměrem 79 ± 22 nm. I přes větší míru spečení je patrné, že mezi částicemi je stále prostor, částice tedy nejsou spečené celým svým povrchem a je zde tedy potenciál k úspěšnému dalšímu rozbití velkých shluků. Barva výsledného prášku byla bílá, materiál se již z makroskopického hlediska jevil nadýchaný.



Obrázek 35. Oxid zinečnatý syntetizovaný v molárním množství odpovídající rovnici pomocí kyseliny citronové.

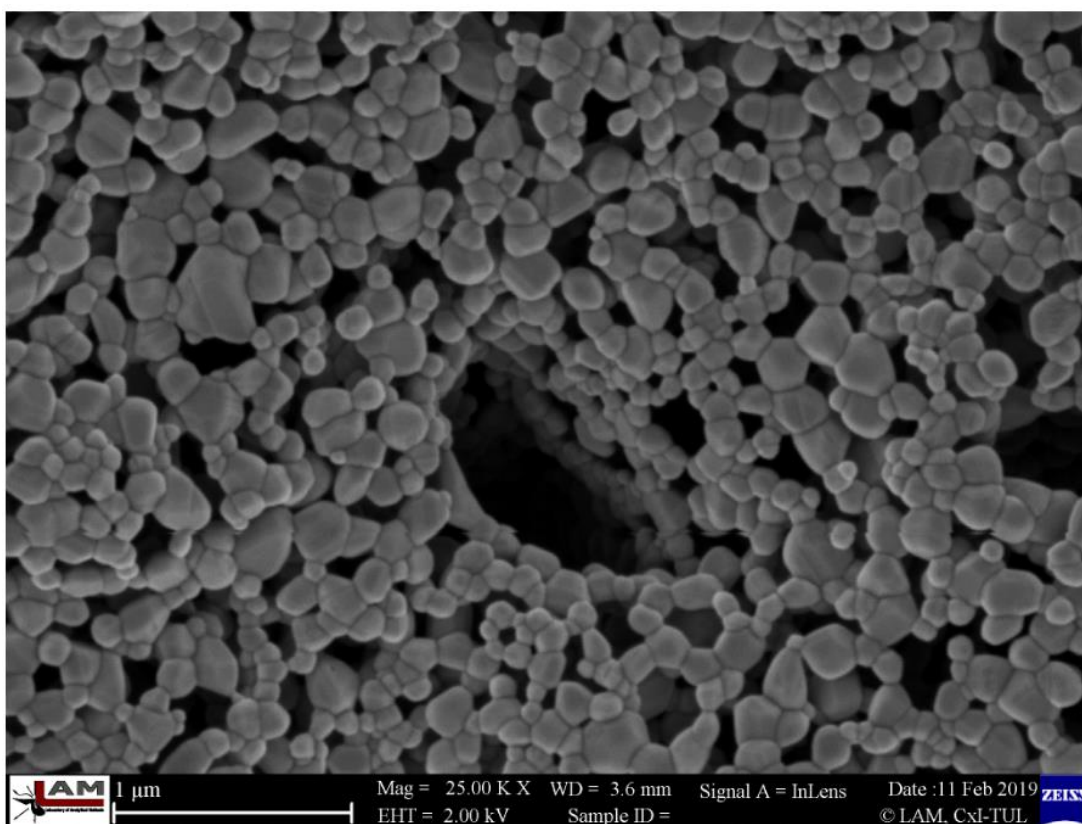


Obrázek 36. Oxid zinečnatý vytvořený pomocí nadbytku kyseliny citronové.

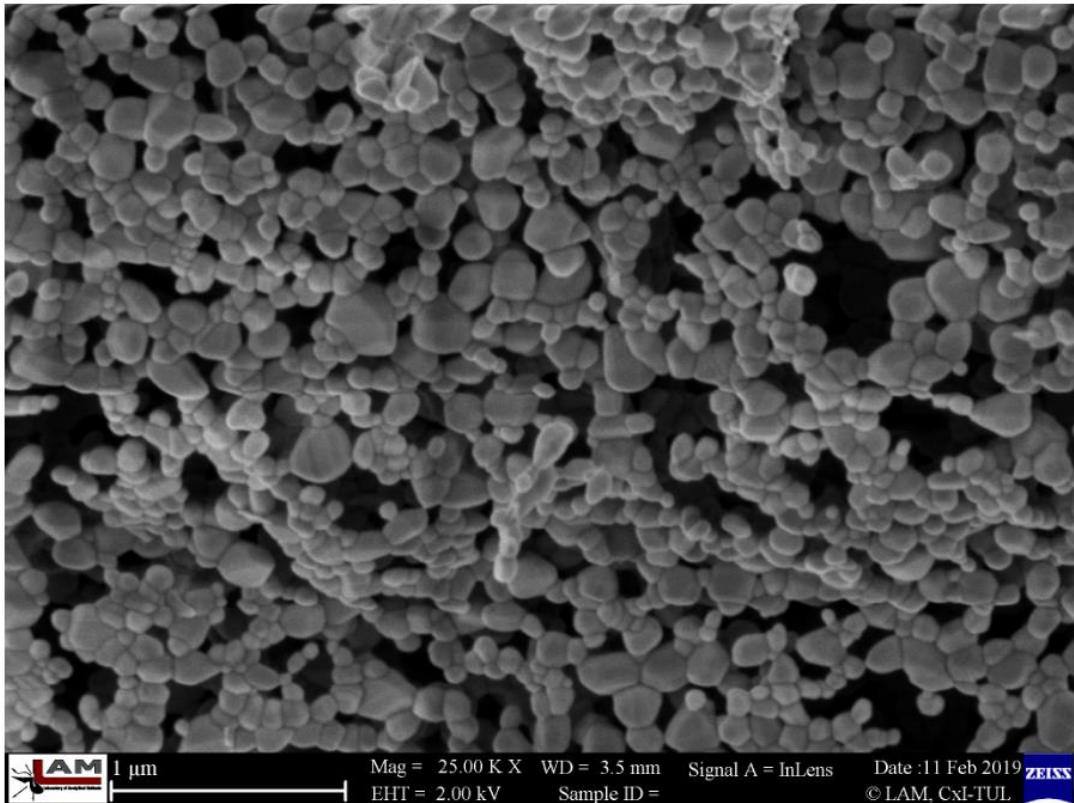
4.3.2 Etylenglykol

Při množství paliva odpovídající rovnici byl vytvořen oxidický nanoprášek se dvěma velikostmi částic. Hrubší částice s velikostí 171 ± 37 nm a jemnější s velikostí 82 ± 17 nm. Obě fáze jsou rozmístěny po celém objemu homogenně a mezi jednotlivými částicemi je prostor. Přesto, že je tento prostor patrný, materiál je opět spečený do větších mikrometrových útvarů, ve kterých se nahodile nachází velké póry, jak je patrné ve středu obrázku 37. Z celkového zkoumání ve vzorku dominují částice kulovitěho až oválného tvaru.

Při použití paliva v množství 2 molů vznikl také bílý oxidický prášek se dvěma velikostmi částic. Větší měly velikost 146 ± 33 nm a menší 71 ± 15 nm. Mezi jednotlivými částicemi se nachází volný prostor a mezi jednotlivými shluky se ve vzorku nacházejí póry s velikostí stovek nanometrů, viz obrázek 38. Rozdílem při použití 2 molů etylenglykolu byl občasný výskyt naprosto spečené povrchové vrstvy, kde se nevyskytoval žádný prostor mezi jednotlivými částicemi. I zde je patrný rozpad mikronových shluků na menší a menší kusy právě díky mezerám a pórům.



Obrázek 37. Nanočástice ZnO vytvořené pomocí etylenglykolu v množství dle rovnice.

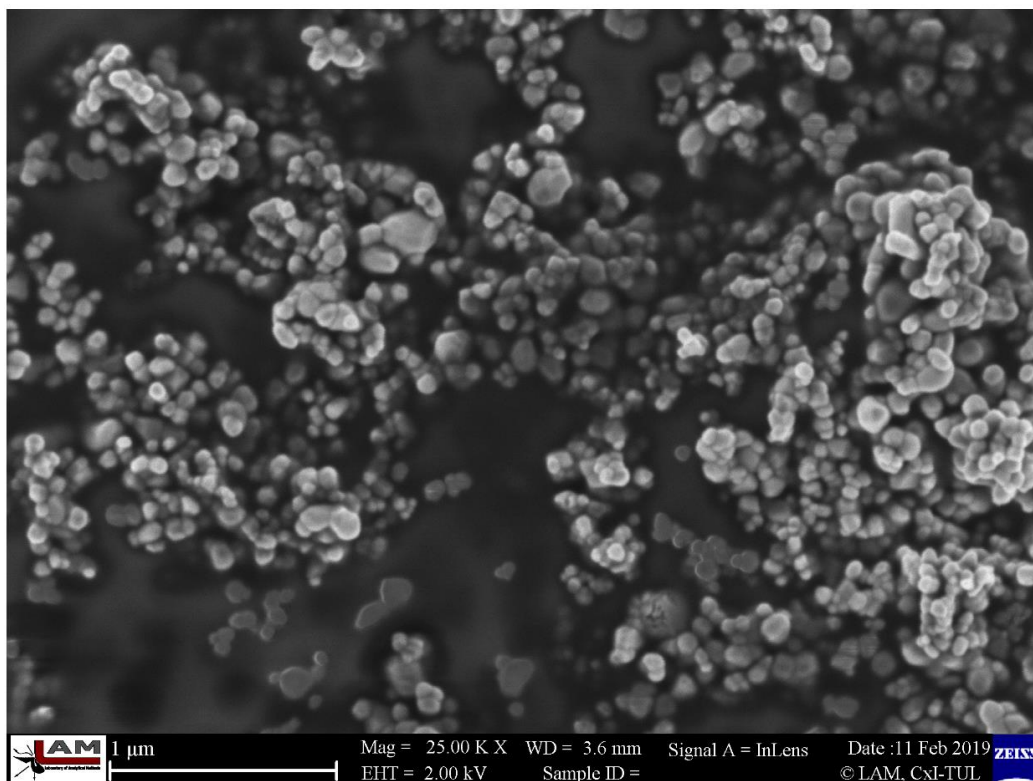


Obrázek 38. Částice ZnO vytvořené pomocí nadbytku etylenglykolu.

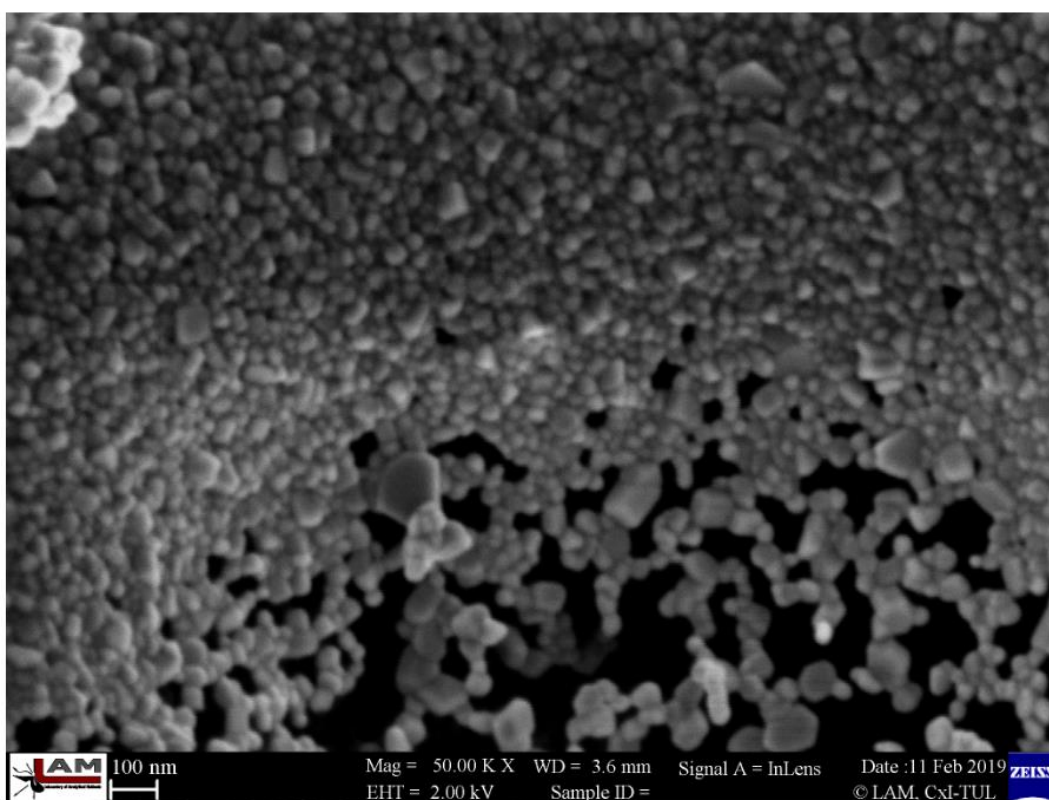
4.3.3 Glukóza

Nanočástice s velikostí 55 ± 13 nm vznikly za použití glukózy v množství dle rovnice. Částice mají fazolovitý tvar. Materiál je méně spečený a z obrázku 39 je patrné, že zde také dochází k rozpadu velkých bloků materiálu. Tomu napomáhá i struktura zmiňovaných bloků, kdy mezi jednotlivými částicemi se vyskytuje volné místo, které napomáhá erozi. Prášek se makroskopicky jeví nadýchaný a má bílou barvu.

Při přebytku glukózy vznikly částice s velikostí 43 ± 13 nm. Tvar částic zůstává stále fazolovitý, ale částice jsou více spečené a mají mezi sebou podstatně méně prostoru než při použití menšího množství glukózy, což je viditelné na obrázku 40. I přes větší míru spečení dochází k částečnému rozpadu shluků. Celkově se prášek jeví méně nadýchaný a stále má typickou bílou barvu.



Obrázek 39. Degradace nanočástic ZnO připravených pomocí glukózy v poměru dle chemické rovnice.

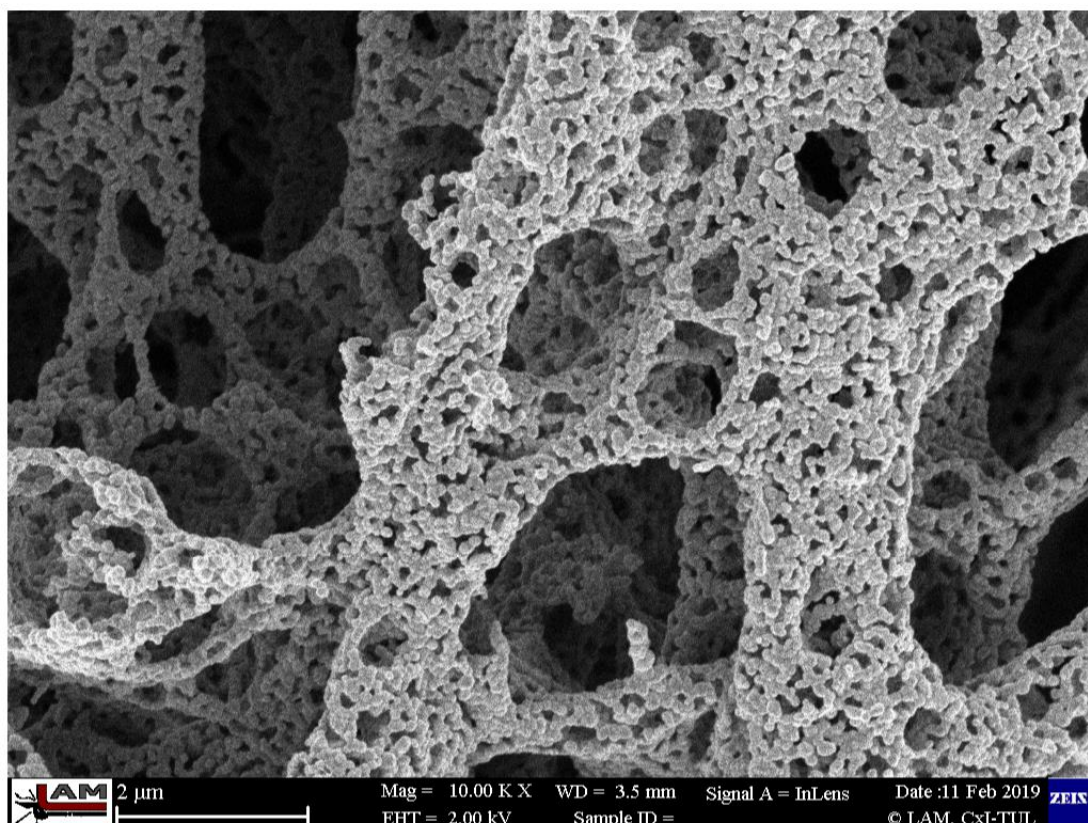


Obrázek 40. Výsledný oxidický prášek ZnO vyrobený v přebytku glukózy.

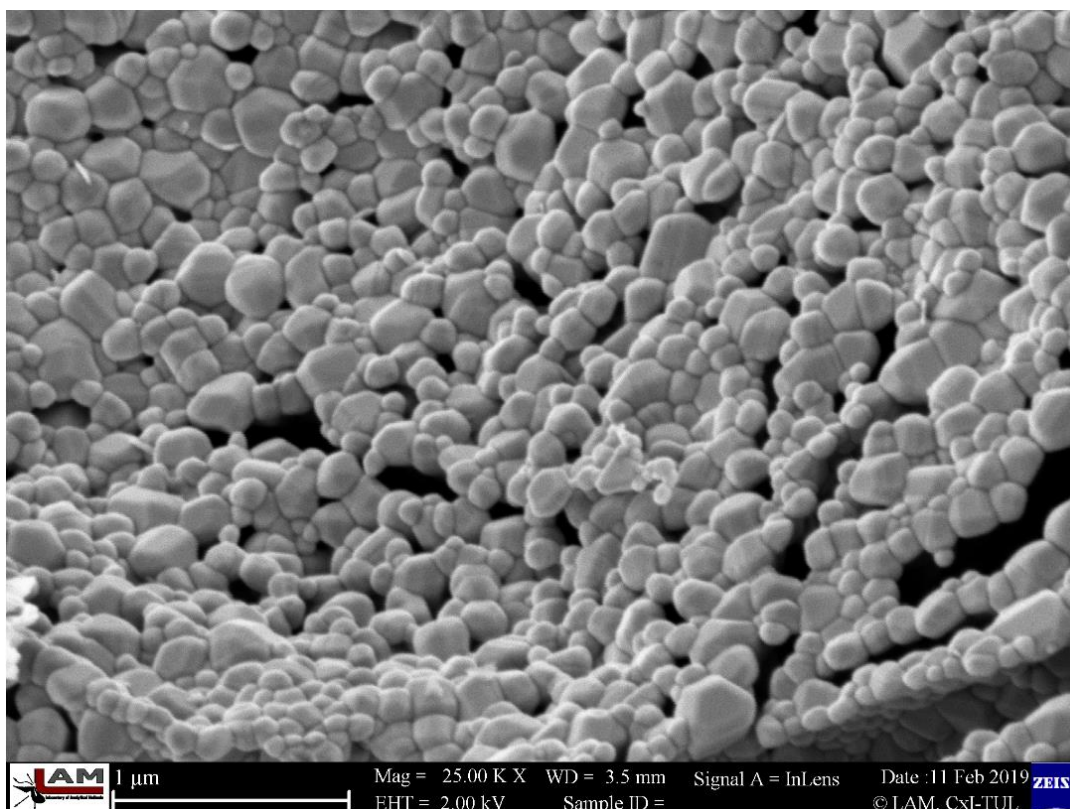
4.3.4 Glycin

Při syntéze s glycinem je opět pozorována obdobná struktura shluklých nanočástic. Jedná se o strukturu s mnoha mikro i nanopóry oblých tvarů, jak je jasné z obrázku 41. Z pozorování spečených struktur nanočástic s rozměrem 96 ± 21 nm vyplývá, že vzhledem k výskytu nanopórů vykazují struktury dobrý potenciál k jejich dalšímu rozbití vnějšími vlivy, což je potřebné pro další využití.

Výše zmiňované částice vznikly za použití glycinu dle rovnice. Při použití přebytku glycinu vznikla struktura podobná, nicméně jevila podstatně větší míru spečení. To se projevilo téměř vymizením nanopórů a mezi nanočásticemi s průměrem 109 ± 36 nm vznikly spíše větší praskliny, jak je demonstrováno na obrázku 42. Oba vzorky připravené pomocí glycinu se makroskopicky jevily nadýchané a měly bílou barvu.



Obrázek 41. Nanočástice ZnO vytvořené pomocí glycinu dle stechiometrické rovnice.

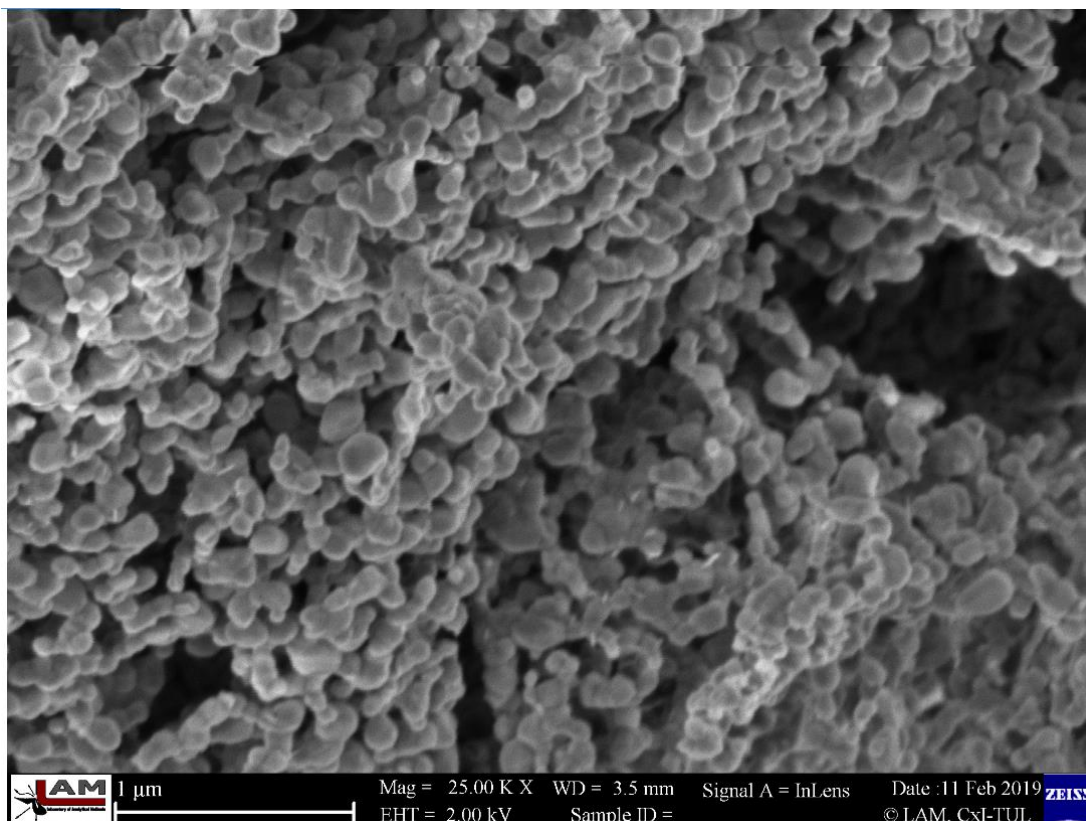


Obrázek 42. Nanočástice ZnO vytvořené v přebytku glycinu.

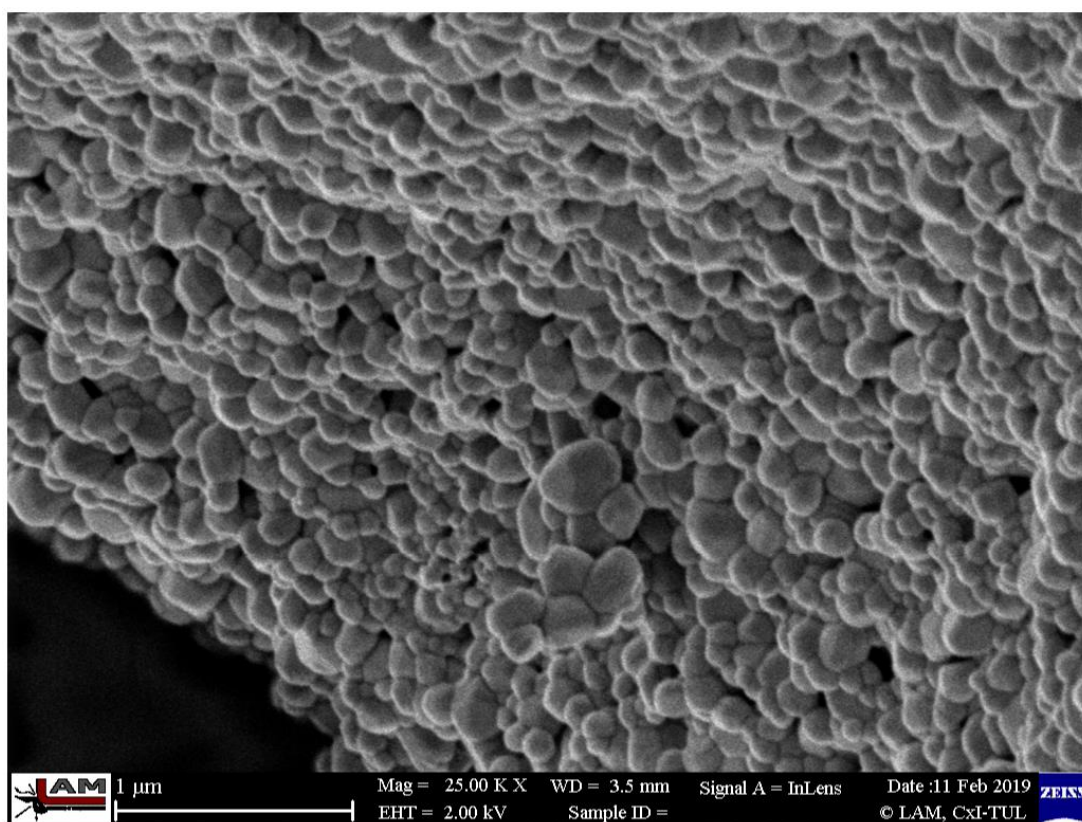
4.3.5 Močovina

Při reakci s močovinou dle rovnice vznikla struktura částic s mezerami, které ve vzorku vznikly i přes tepelné zpracování a spečení prášku. Dominují větší částice s velikostí 126 ± 26 nm a menší částice s velikostí 79 ± 17 nm. Z obrázku 43 je patrné, že vzorek vykazuje jistou míru spečení, ale stále díky mezerám a nanopórům je zde potenciál k rozbití struktur při dalším zpracování. Oxidický prášek je na pohled bílý a v porovnání s prášky vytvořenými pomocí glycinu méně nadýchaný.

Při syntéze v přebytku močoviny vznikly částice s rozměrem 130 ± 28 nm. Částice jsou podobného tvaru, nicméně jsou podstatně více spečené, což je vidět na obrázku 44. Prášek je bílý, ale méně nadýchaný v porovnání s předešlými vzorky.



Obrázek 43. Částice ZnO připravené pomocí močoviny dle rovnice.

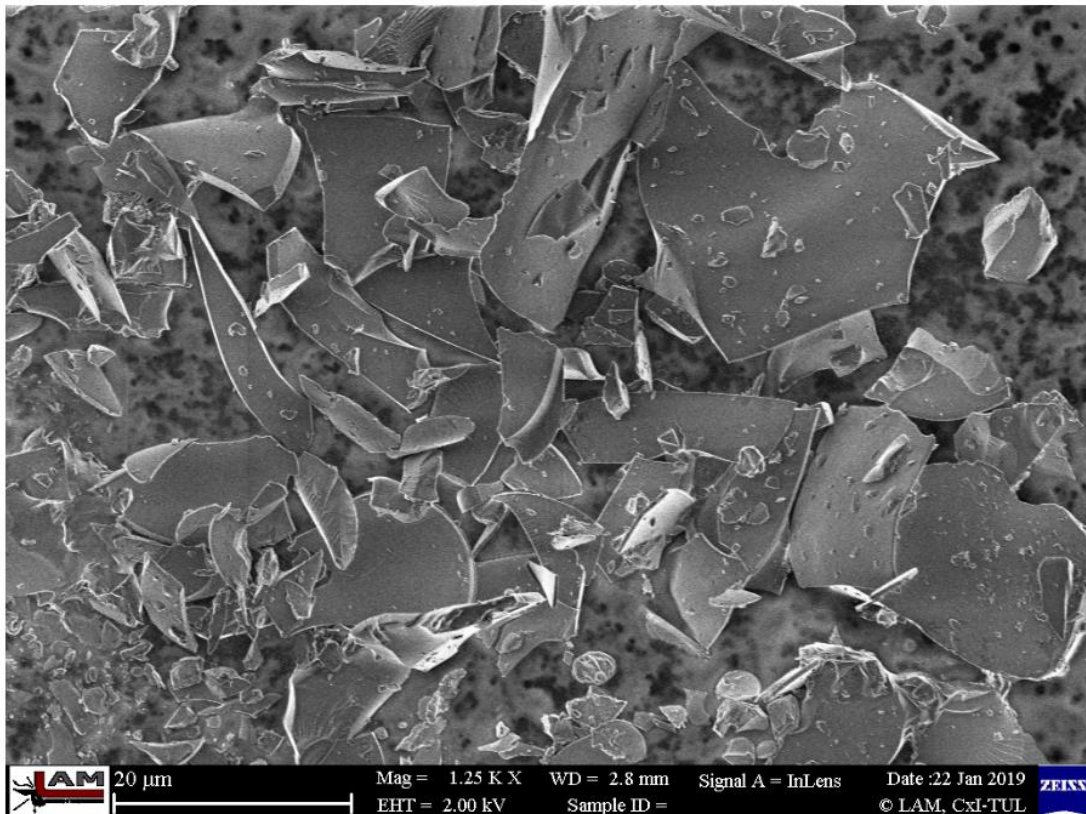


Obrázek 44. Částice ZnO připravené pomocí přebytku močoviny.

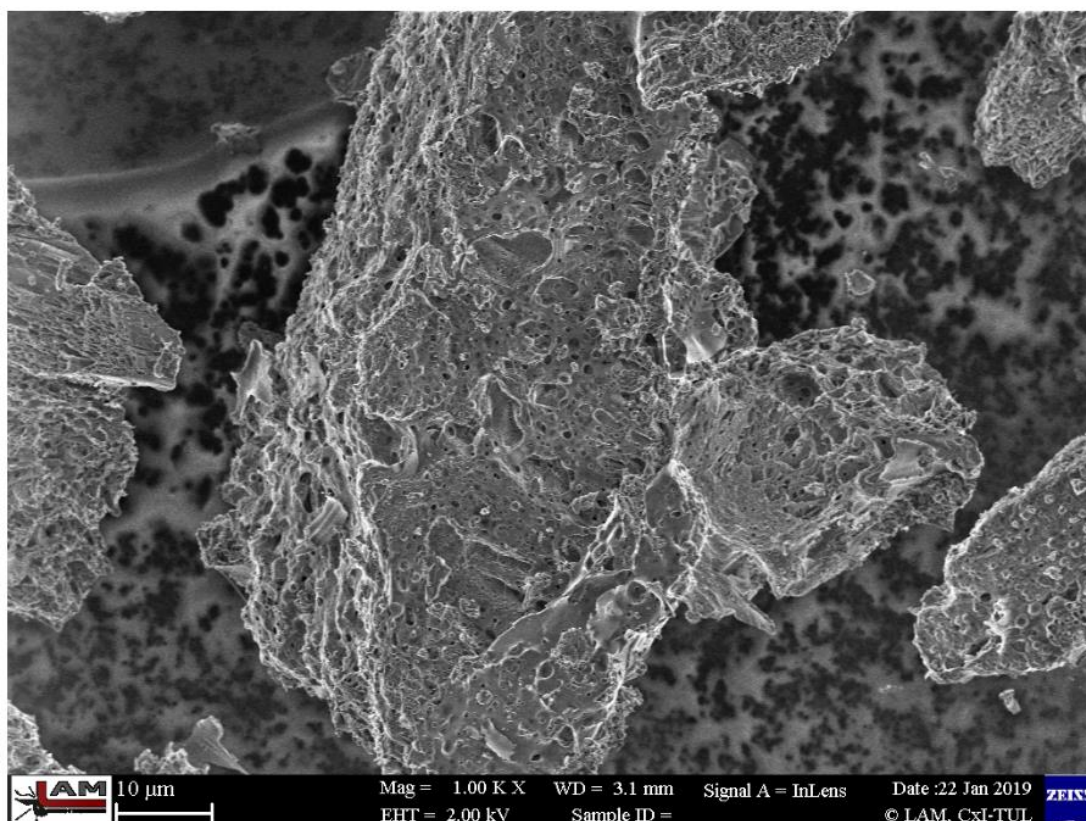
4.4 Syntéza oxidu hlinitého

Z podrobného zkoumání všech vzorků bylo zjištěno, že na rozdíl od předchozích vzorků je materiál velmi hrubý. Částice jsou silně spečené, mají velikost v řádu mikrometrů. Ani při přiblížení na vysoké zvětšení není patrné, že by se materiál skládal z malých, spečených částic. Celková distribuce částic není vzhledem k charakteru prášku (obrázek 45 a 46) vypovídající.

Ve vzorcích se vyskytují různorodé tvary částic, opakují se pouze částice ve tvaru desek s ostrými hranami. Materiál vykazuje ostré lomové plochy. Tyto plochy se vyskytují u vzorků, které vznikly za použití ethylenglykolu, glukózy, kyseliny citronové a močoviny. Pro výsledky s použitím glycinu jako paliva se i přes řádově větší částice stále vyskytují póry a materiál se zdá více porézní (nadýchaný).



Obrázek 45. Oxid hlinitý připravený pomocí kyseliny citronové.



Obrázek 46. Oxid hlinitý vytvořený pomocí glycinu.

Pro přehlednost je uvedena tabulka velikostí nanočástic ve výsledných produktech.

		Glycin [nm]	Močovina [nm]	Kyselina citronová [nm]	Ethylenglykol [nm]	Glukóza [nm]
Al ₂ O ₃	Dle rovnice	-	-	-	-	-
	3 moly	-	-	-	-	-
ZnO	Dle rovnice	96 ± 21	126 ± 26, 79 ± 17	145 ± 27, 69 ± 15	171 ± 37, 82 ± 17	55 ± 13
	2 moly	109 ± 36	130 ± 28	138 ± 26, 79 ± 22	146 ± 33, 71 ± 15	43 ± 13
CuO	Dle rovnice	106 ± 29	151 ± 39	153 ± 43	134 ± 28	181 ± 41
	2 moly	141 ± 33	200 ± 51	175 ± 48	264 ± 84	89 ± 19

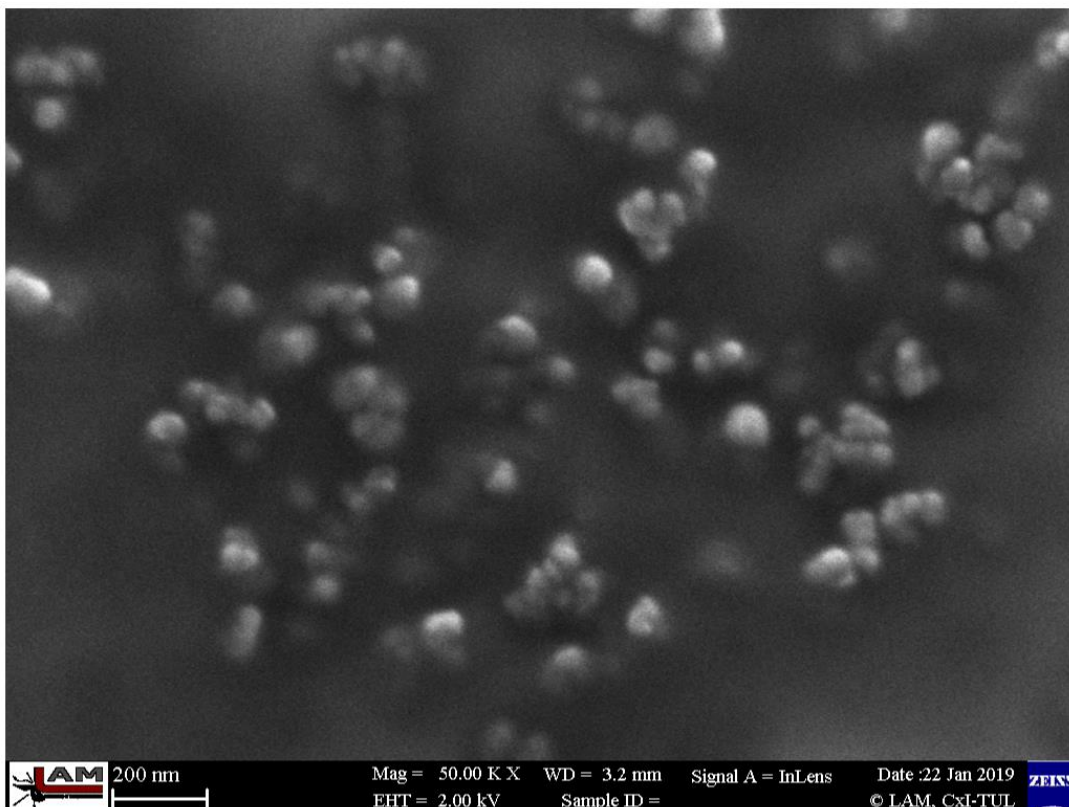
Tabulka 2. Přehled velikostí syntetizovaných nanočástic.

4.5 Syntéza sulfidu molybdeničitého

Pro sulfid molybdeničitý byla testována metoda s použitím mikrovlnného reaktoru. Účelem experimentů bylo vyzkoumat vhodný postup a vliv pH.

4.5.1 Syntéza č. 1

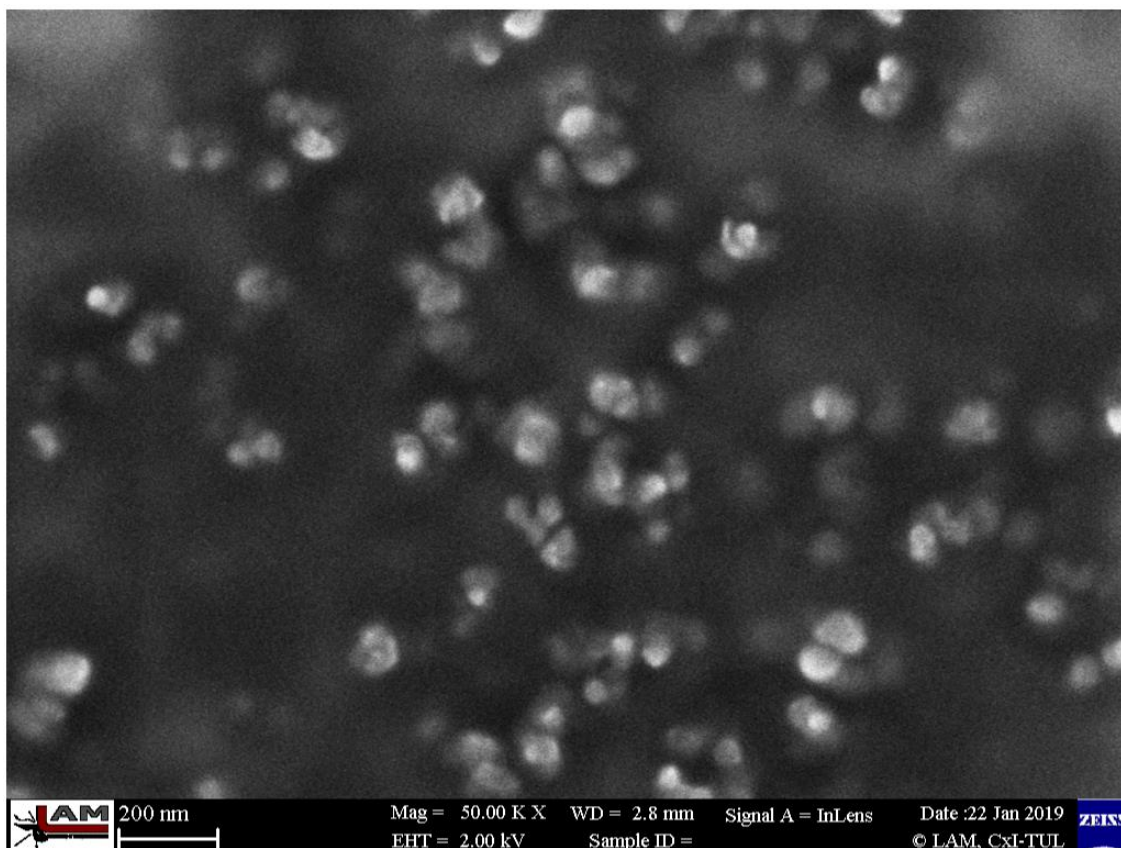
Při nastavení parametru reaktoru na 30 barů, teplotě 220 °C, výkonu 300 W a uplynutí 15 minut po dosažení těchto parametrů vznikly částice s velikostí 55 ± 13 nm. Na obrázku 47 jsou nanočástice kulovitěho tvaru, minimálně shluklé.



Obrázek 47. Nanočástice sulfidu molybdeničitého z 1. experimentu.

4.5.2 Syntéza č. 2

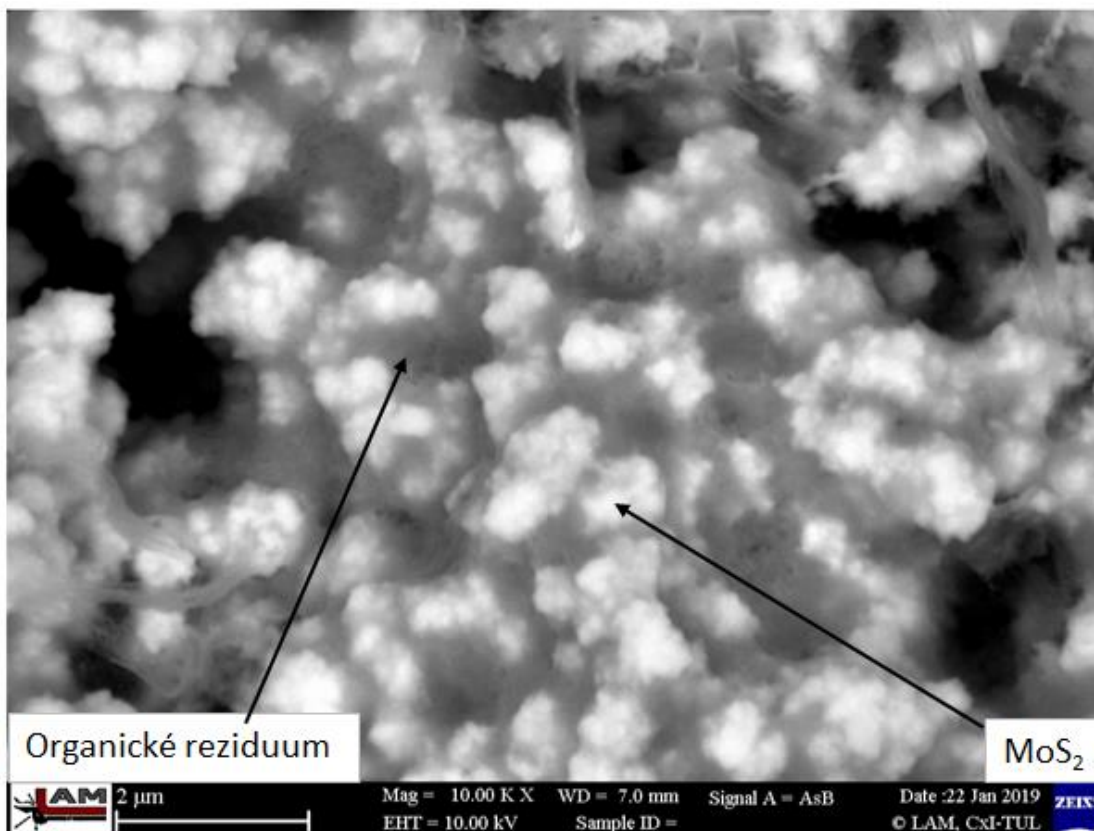
Druhá syntéza probíhala za sníženého pH při nastavení parametrů mikrovlnného reaktoru na tlak 50 barů, teplotu 220 °C a výkon 480 W. Po dosažení nastavených parametrů probíhala syntéza 30 minut. Vznikly nepatrně shluklé, kulovité nanočástice o velikosti 49 ± 9 nm, viz obrázek 48.



Obrázek 48. Nanočástice MoS_2 vytvořené v 2. experimentu.

4.5.3 Syntéza č. 3

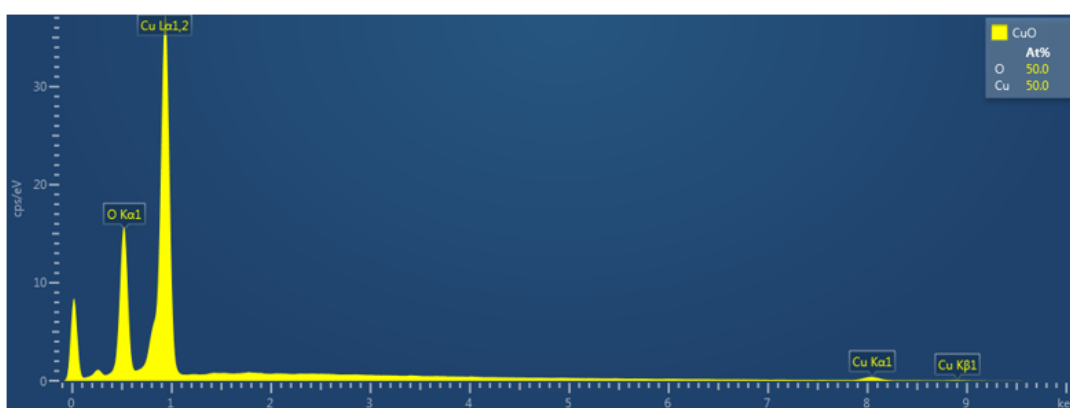
Třetí syntéza MoS_2 proběhla za nezměněných parametrů, tedy při teplotě 220 °C, tlaku 50 barů a výkonu 480 W. Změněno ale bylo pH na 1 - velmi kyselé. Z tohoto experimentu vznikl tmavě šedý roztok, který jevil tendenci k sedimentaci a po jednom dni zcela vysedimentoval. Tento sediment byl podroben analýze SEM pomocí zpětně odražených elektronů (BSE), viz obrázek 49. Tato analýza byla použita z důvodu výskytu velkého množství organické fáze a použití detektoru BSE pomůže v identifikaci fáze anorganické (MoS_2) díky silnějšímu signálu. Výsledné částice jsou shluklé a znečištěné organickými rezidui. Z analýzy není možné přesně určit průměr jednotlivých částic.



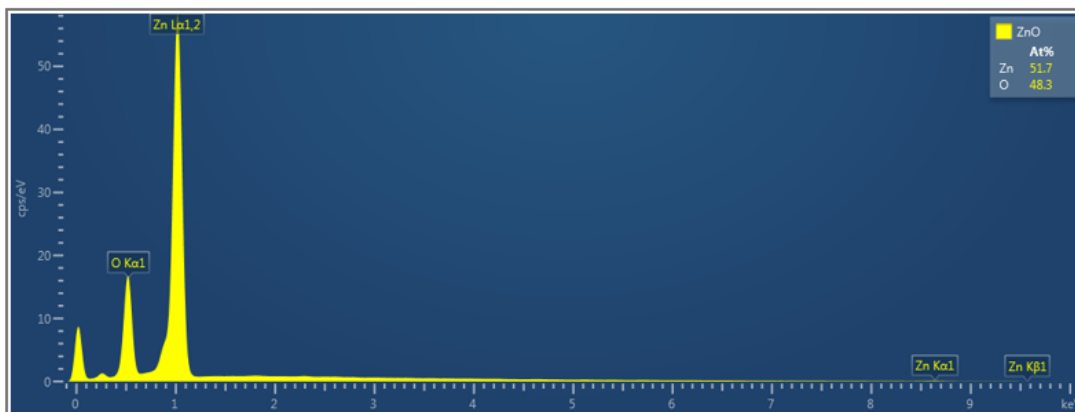
Obrázek 49. Nanočástice sulfidu molybdeničitého v organickém reziduu.

4.6 Čistota částic

Důležitým faktorem při syntézách je čistota výsledných produktů. Pro syntézy metodou self-combustion je charakteristická vysoká čistota, protože při teplotním zpracování dochází k evaporaci veškerých organických reziduí ve formě oxidů. Pro oxidické prášky je jako příklad uvedeno EDS spektrum CuO (obrázek 50) a ZnO (obrázek 51), kde atomární poměry přesně odpovídají příslušným oxidům.

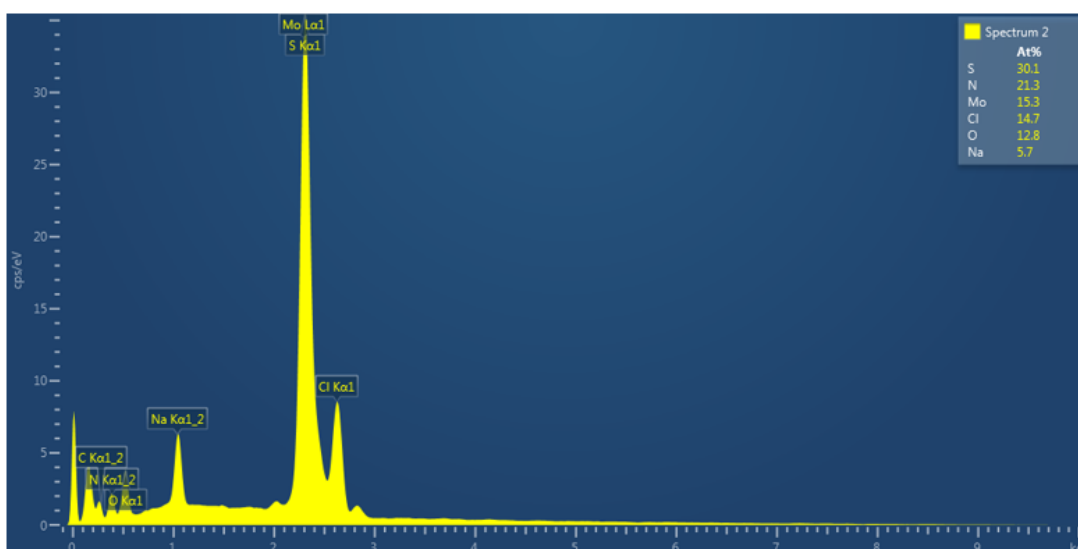


Obrázek 50. EDS spektrum CuO.



Obrázek 51. EDS spektrum ZnO.

I sulfid molybdeničitý byl podroben analýze EDS. Jelikož u toho vzorku nedošlo k teplotnímu zpracování, dle očekávání se ve spektru (obrázek 52) vyskytují rezidua ze syntézy, např. Na, Cl a další.



Obrázek 52. EDS spektrum MoS₂

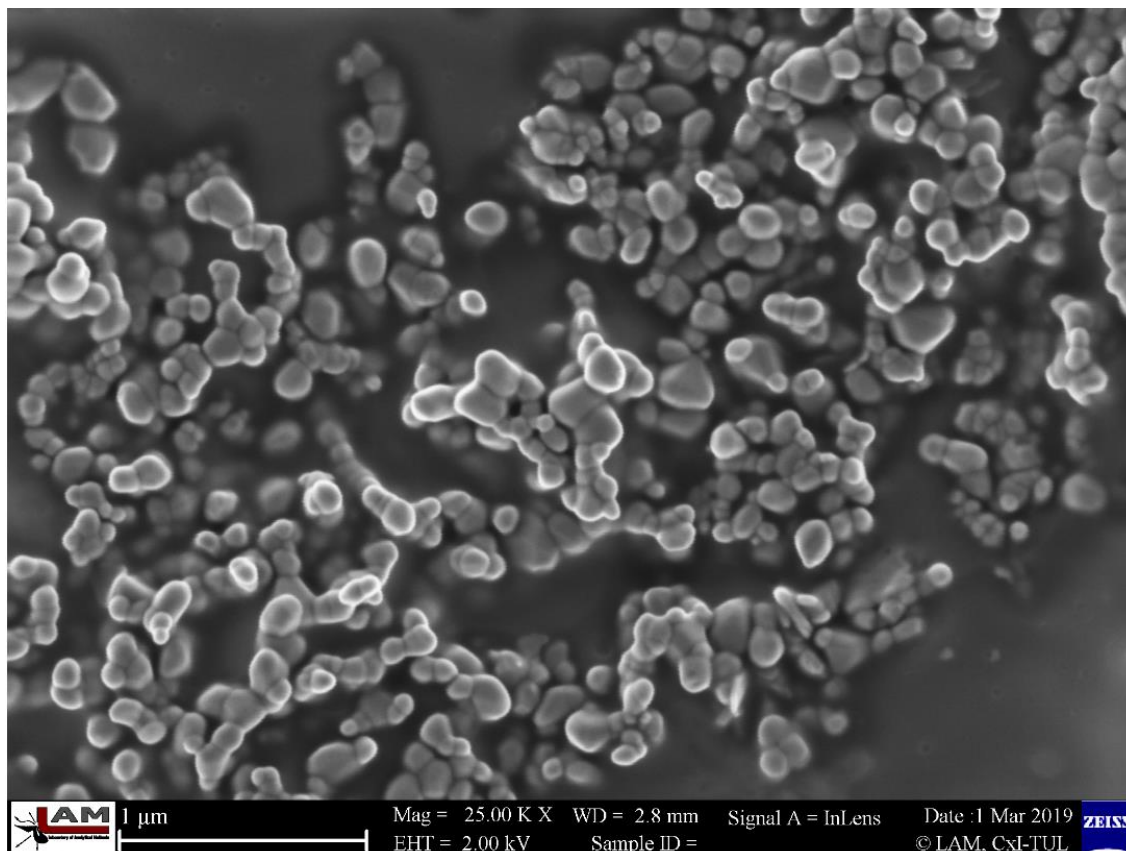
4.7 Rozbití shluků

Pro rozbití aglomerovaných částic v oleji byl použit již zmiňovaný ultrazvuk. Po ultrazvukování v ultrazvukové lázni jsou částice, resp. jejich shluky, homogenně rozptýleny v oleji.

Zkoušen byl také ultrazvukový homogenizátor, jehož rázy efektivněji rozbíjí shluky nanočástic, nicméně vliv na strukturu oleje byl devastující a již samotný vzorek oleje bez nanočásticového aditiva vykazoval po 10 minutách účinku ultrazvukových rázů výrazné zakalení. Během teploty oleje na 90 °C v tribometru odešel vzduch z oleje ve formě bublin a vyčeril se. Ultrazvukování dělem se projevilo ve zhoršení lubrikačních vlastností, konkrétně zvýšení koeficientu tření. Po týdnu stání v klidu v kádince se v oleji vyskytla usazenina mléčně bílého zákalu, která se po zamíchání rozdispergovala v celém objemu oleje a způsobila zakalení celého objemu. Po jednom dni sraženina opět sedimentovala na dno. Toto značí poškození struktury samotného oleje. Z tohoto důvodu bylo od metody ultrazvukování dělem v oleji upuštěno.

Poslední zkoušenou variantou bylo rozbití spečených shluků v oxidickém prášku ultrazvukovým homogenizátorem v etanolu a následné vysušení za atmosférických podmínek. Po vysušení byly

částice aditivovány do oleje a dále dispergovány v ultrazvukové čističce. Výsledek po ultrazvukování je vidět na obrázku 53, z něhož vyplývá, že velké shluky jsou rozpadlé a tento postup tedy má z hlediska dispergace v nanočástic smysl.



Obrázek 53. Nanočástice po dispergaci ultrazvukovým homogenizátorem v etanolu.

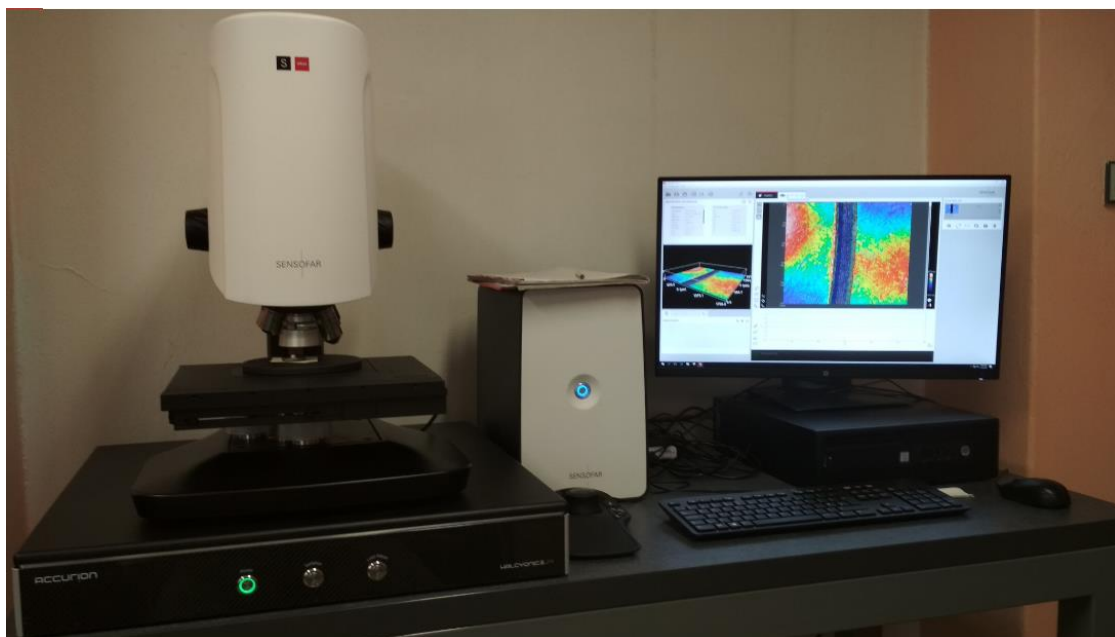
4.8 Tribologie

Tribologické měření bylo provedeno na tribometru Pin on disk od firmy Anton Paar. Každé měření bylo provedeno na disku z oceli ČSN 14 220 a jako protikus byla použita kulička Al_2O_3 , čili korund. Disky byly před měřením vyleštěny a v ultrazvuku vyčištěny isopropylalkoholem od organických reziduí.

Samotné měření na tribometru proběhlo při zatížení 10 N, teplotě 90 °C a poloměru stopy na disku 9 mm. Délka trajektorie byla nastavena na 500 m.

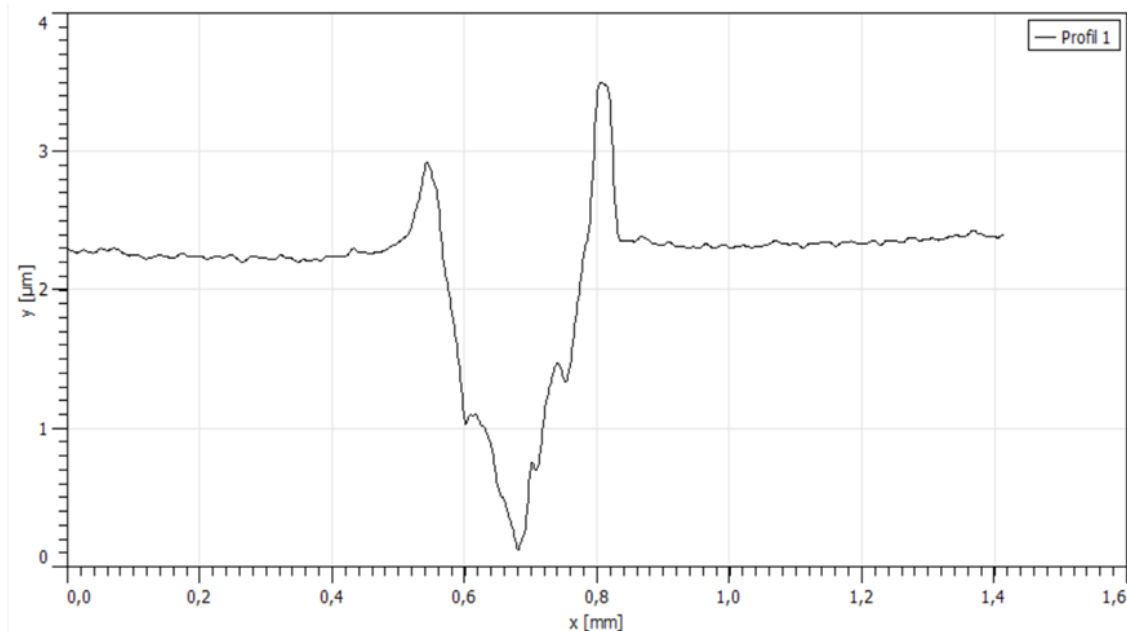
Nejdříve byla provedena měření, která měla za úkol ověřit nejefektivnější způsob dispergace nanočástic dle schématu z oddílu 3 - Teorie. Pracováno bylo s průmyslově vyrobenými nanočásticemi o definované velikosti, aby se předešlo chybě s částicemi vytvořenými. Na základě literatury byly jako vhodné vybrány nanočástice SiO_2 o velikosti 15–20 nm.

Opotřebení disků a kuliček po tribologickém měření bylo vyhodnoceno na konfokálním mikroskopu Sensofar. Fotografie celé měřicí aparatury je na obrázku 54. Na počítačovém monitoru je zobrazen 2D i 3D model nasnímané drážky.

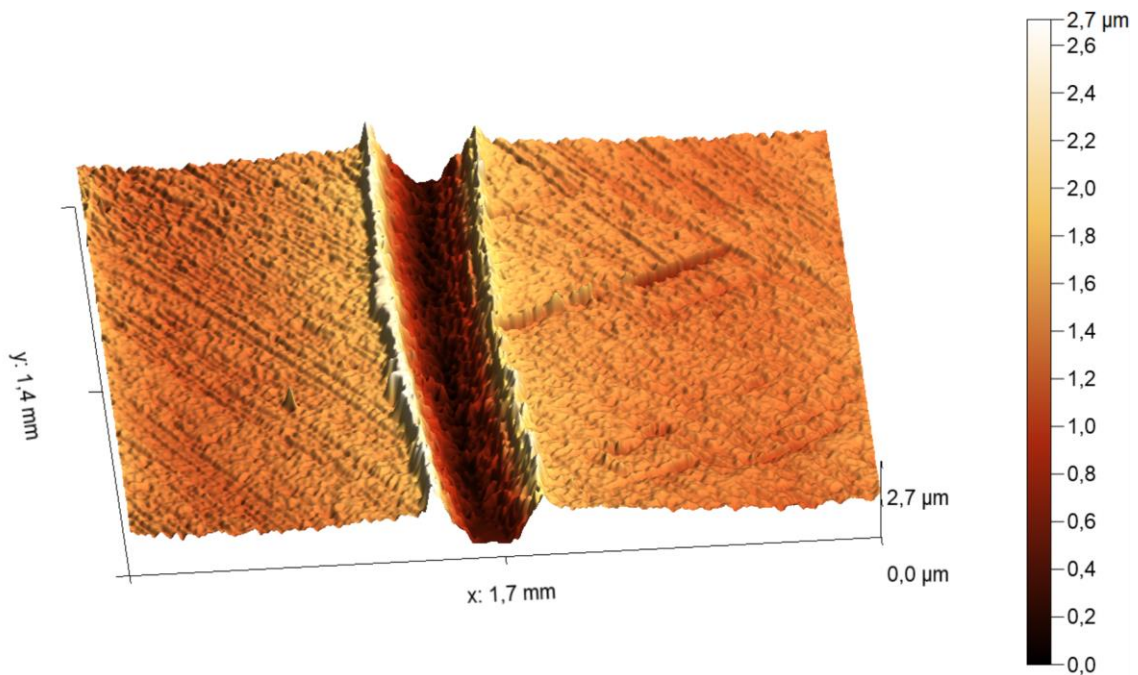


Obrázek 54. Konfokální mikroskop Sensofar.

Data získaná konfokálním mikroskopem byla použita pro měření šířky a hloubky drážky v softwaru Gwyddion, který je volně dostupný na internetu. Gwyddion umožňuje zobrazit profil drážky ve zvolené oblasti, viz obrázek 55, ale dokáže zobrazit i 3D model drážky (obrázek 56). Výhodou měření pomocí Gwyddionu je možnost zcela přesně měřit šířku od jednoho vrcholu drážky k druhému vrcholu a hloubku lze přesně změřit z nejnižšího bodu k rovině disku. Při tribologickém měření se materiál více vytlačuje směrem ven. Na profilu je jasně zřetelné, že pravý vrchol drážky je vnější. Na 3D modelu je vnější vytlačený materiál naopak vlevo.



Obrázek 55. Zobrazení profilu v softwaru Gwyddion. Na tomto grafu je následně odečtena šířka a hloubka drážky.



Obrázek 56. 3D rekonstrukce drážky po tribologickém testu (olej s SiO_2 dispergován v excentrické míchačce). Zobrazeno pomocí softwaru Gwyddion.

4.8.1 Označení vzorků

V tabulce 3 je souhrn všech 13 testovaných disků. Modrou čarou jsou pro vizuální přehlednost vždy oddělena měření s různými aditivy. Vzorky 1–3 jsou tribologická měření s olejem bez nanočásticových aditiv, vzorky 4–7 jsou s přidáním oxidu křemičitého s různými dispergačními metodami, vzorky 8–11 jsou oleje aditivované oxidem zinečnatým, jehož příprava je popsána v oddílu 3, opět s různými metodami dispergace nanočástic v oleji. Poslední dvě měření se vztahují k olejům aditivovaným oxidem měďnatým. Všechny oleje byly aditivovány 0,2 hm. % nanočástic příslušného oxidu.

Jako č. 1 olej je označeno měření v čistém oleji bez přídavku aditiv, 2 olej UZ je měření v čistém oleji, který byl po 20 minut vystaven působení ultrazvukového homogenizátoru (zkratka za číslem UZD), 3 olej UZ je měření v čistém oleji, který byl 20 minut vystaven působení ultrazvukové čističky (zkratka za číslem UZ).

Měření s označením 4 SiO_2 UZ popisuje aditivaci 0,2 hm. % nanočástic do oleje s následnou dispergací v ultrazvukové čističce po dobu 20 minut. Měření 5 SiO_2 M označuje aditivaci oleje nanočásticemi oxidu křemičitého, který byl dispergován na excentrické míchačce po dobu 30 minut. Pod 6 SiO_2 UZ 3 hod jsou výsledky měření v oleji aditivovaném oxidem křemičitým, který byl v oleji dispergován 3 hodiny. Poslední vzorek s označením 7 SiO_2 APTES znamená, že částice SiO_2 byly modifikovány pomocí aminoproryltriethoxysilanu (APTES) a dispergovány ultrazvukem po dobu 20 minut.

Další série vzorků byla měřena s oxidem zinečnatým jako aditivem. Oxid zinečnatý byl připraven metodou self-combustion. Měření s označením 8 ZnO M znamená, že aditivum bylo v oleji rozmícháno excentrickou míchačkou po dobu 30 minut. Měření 9 ZnO UZ je zkratkou pro dispergaci aditiva v oleji pomocí ultrazvuku po dobu 20 minut. I pro oxid zinečnatý byl testován vliv modifikace částic pomocí APTESu, měření nese označení 10 ZnO APTES. Modifikované částice byly v oleji 20 minut dispergovány pomocí ultrazvuku. Měření 11 ZnO Et značí speciální postup, kdy jsou nejdříve nanočástice 20 minut dispergovány v etanolu pomocí ultrazvukového

homogenizátoru, následně za atmosférických podmínek vysušeny a dispergovány v oleji klasickým ultrazvukem po dobu 20 minut.

Aditivace nanočástic oxidu měďnatého, které byly vytvořeny metodou self-combustion, byla experimentálně zkoumána dvěma způsoby dispergace. Měření 12 CuO M je opět dispergace nanočástic v oleji pomocí excentrické míchačky po dobu 30 minut. Poslední měření s označením 13 CuO Et opět popisuje dispergaci aglomerátů v etanolu pomocí ultrazvukového homogenizátoru po dobu 20 minut, vysušení za atmosférických podmínek a následnou dispergaci v oleji pomocí ultrazvukové čističky po dobu 20 minut.

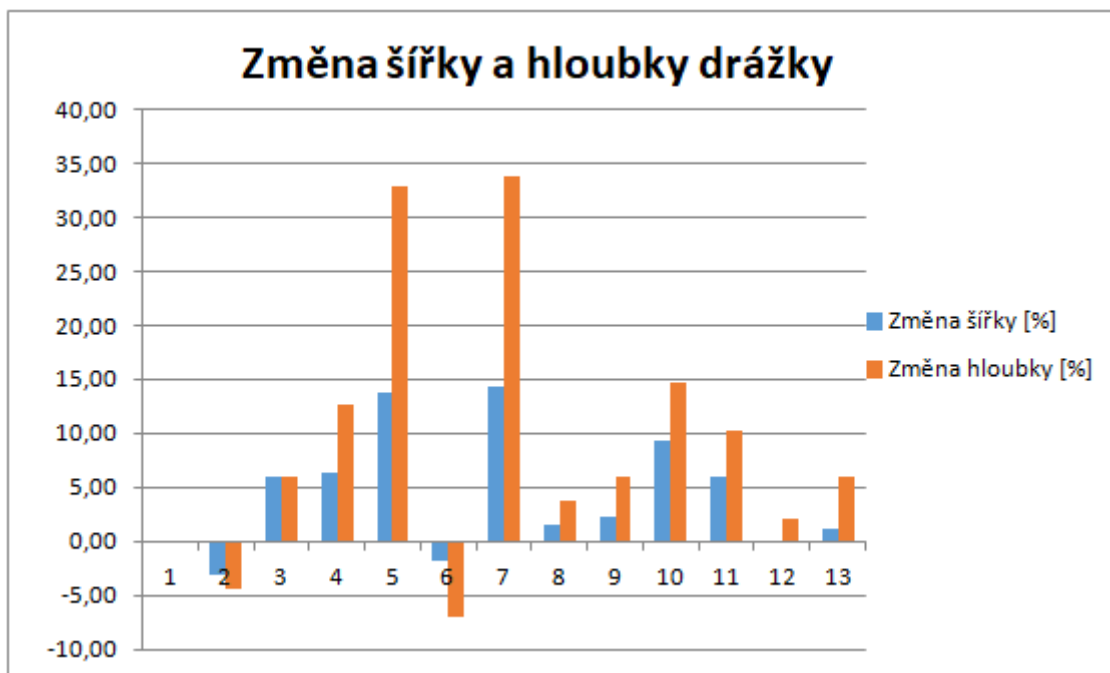
4.8.2 Opotřebení

Sloupec „Změna šířky [%]” v tabulce 3 vyjadřuje procentuální změnu šířky drážky disku, která vznikla při lubrikaci pomocí aditivovaného, či jinak ovlivněného oleje oproti použití čistého, komerčního oleje. Pokud je hodnota záporná, značí to rozšíření drážky a tedy zhoršení lubrikačních vlastností a s tím související větší opotřebení.

Sloupec „Změna hloubky [%]” vyjadřuje opět procentuální rozdíl při použití aditivovaného oleje a oleje bez úprav. Pro vizuální porovnání změn jsou výsledky zaneseny do grafu (obrázek 57).

	Šířka drážky[μm]	Hloubka drážky [μm]	Změna šířky [%]	Změna hloubky [%]
1 olej	281	1,94	-	-
2 olej UZD	290	2,03	-3,1	-4,3
3 olej UZ	265	1,83	6,0	6,0
4 SiO ₂ UZ	264	1,72	6,4	12,7
5 SiO ₂ M	247	1,46	13,8	32,9
6 SiO ₂ UZ 3 hod	286	2,09	-1,7	-7,0
7 SiO ₂ APTES	246	1,45	14,2	33,7
8 ZnO M	277	1,87	1,4	3,7
9 ZnO UZ	275	1,83	2,2	6,0
10 ZnO APTES	257	1,69	9,3	14,7
11 ZnO Et	265	1,76	6,0	10,2
12 CuO M	281	1,90	0,0	2,1
13 CuO Et	278	1,83	1,1	6,0

Tabulka 3. Přehledová tabulka šířek a hloubek drážek.



Obrázek 57. Graf porovnávající změny šířky a hloubky drážky.

Z pilotních experimentů a měření na čistém oleji bez nanočásticového aditiva vyplývá, že krátkodobé ultrazvukování v ultrazvukové čističce nezanechává na oleji žádné negativní účinky, ba naopak se vlastnosti mírně zlepšily. Působení ultrazvukových rázů z homogenizátoru naopak mělo negativní vliv na lubrikační účinky oleje. Původně čirý olej se zcela zakalil. Po ohřátí oleje na teplotu 90 °C ve vaně tribometru došlo k opětovnému vyčěření oleje. Nicméně z naměřených dat vyplývá, že dochází ke zhoršení vlastností oleje. Vlivem ultrazvukových rázů pravděpodobně došlo k narušení struktury oleje a to způsobilo zhoršení vlastností. Po týdnu se ve vzorku objevil bílý sediment, který se po promíchání oleje částečně opět rozpustil.

Cílem experimentů s aditivací kouspeného oxidu křemičitého do oleje bylo zjistit vhodnou metodu dispergace nanočástic v oleji. Samotné nanočástice měly velikost 15–20 nm. Již pouhé míchání oleje s nanočásticemi na excentrické míchačce přineslo zlepšení v opotřebením ocelového disku po tribologickém měření o více než 30 % v hloubce a o téměř 14 % v šířce. Dalším úspěšným experimentem bylo použití ultrazvuku, kdy došlo ke snížení opotřebením disku o 6,4 %, co se týče šířky a 12,7 % co se týče hloubky. Bylo také experimentováno s ultrazvukováním po 3 hodiny. Snahou experimentu bylo ověřit, zda delší ultrazvukování má pozitivní či negativní vliv na výsledné vlastnosti maziva. Z naměřených hodnot jasně vyplývá, že dochází ke zhoršení vlastností. To může být způsobeno negativním vlivem ultrazvuku na základní strukturu oleje. Posledním testovaným vzorkem byly funkcionalizované nanočástice pomocí APTESu. Povrchová funkcionalizace částic napomáhá dispergaci tím, že neumožňuje nanočásticím se tak silně shluknout. V oleji proběhla dispergace ultrazvukem a po tribologickém měření bylo zjištěno, že nedochází ke znatelnému zlepšení lubrikačních vlastností. Samotná úspěšnost funkcionalizace byla patrná již po vsypání částic do oleje a následném protřepání rukou. Částice se rozptýlily po celém objemu oleje a sedimentovaly výrazně pomaleji.

Dispergace oxidu zinečnatého excentrickou míchačkou a ultrazvukem přinesla prakticky totožné výsledky. Funkcionalizovaný oxid zinečnatý měl pozitivní vliv na mazné vlastnosti, i částice zprvu sedimentovaly výrazně pomaleji, nicméně po 2 týdnech bez manipulace se na dně vytvořila slepená vrstva oxidu, která nešla znovu dispergovat. To se pravděpodobně dá vysvětlit degradací funkcionalizace v prostředí oleje a svůj podíl může mít i fotokatalytická aktivita oxidu zinečnatého, která je dobře známá. Speciální dispergační proces při použití etanolu a

ultrazvukového děla přinesl zlepšení mazných vlastností a po sedimentaci částic v oleji je bylo možné opět dispergovat.

Pro oxid měďnatý byly vybrány dvě nejúspěšnější metody dispergace – míchání na excentrické míchačce a složitější, nicméně účinnější postup dispergace v etanolu za použití ultrazvukového děla. Složitější postup vykázal výraznější zlepšení oproti pouhému míchání, nicméně v měřítku všech provedených experimentů se nejedná v případě použití oxidu měďnatého o markantní zlepšení vlastností oleje.

5 Diskuze

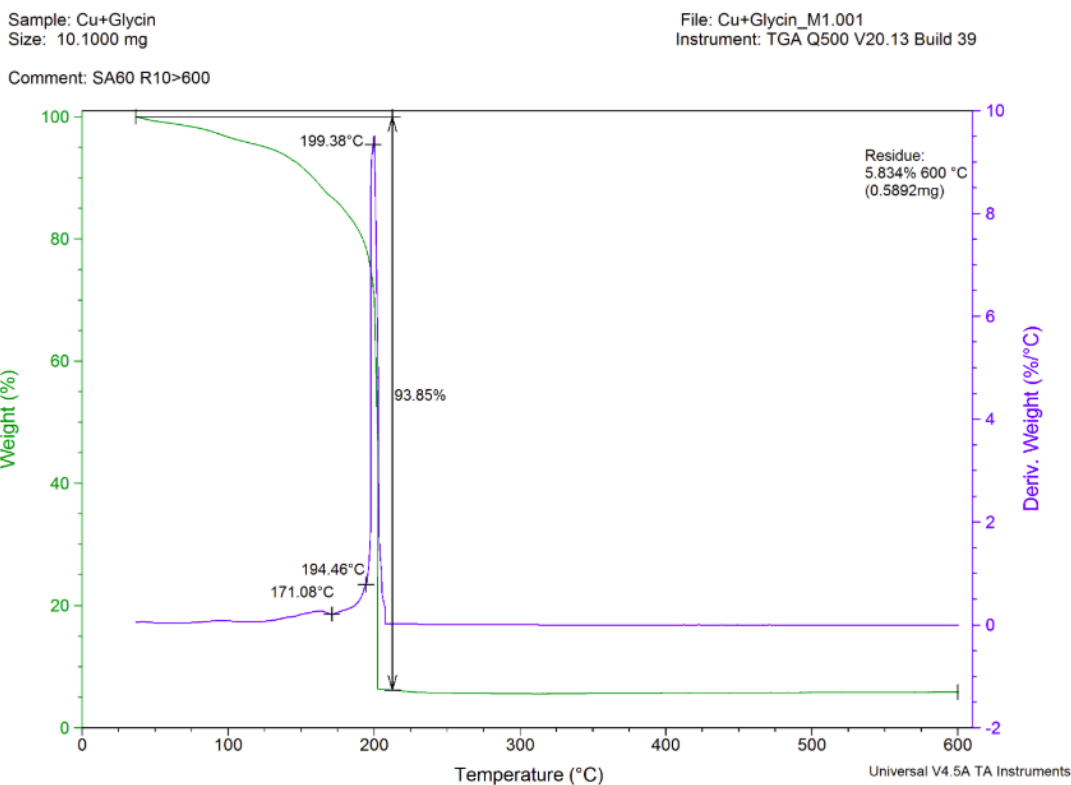
Řada článků se zabývá příznivým účinkem nanočástic aditivovaných do olejů na jejich lubrikační účinky. Zpravidla jsou pro tyto experimenty používány jednoduché oleje a částice zakoupené. Jen zřídka je detailněji zmíněn způsob dispergace nanočástic v mazivu a stabilita výsledné suspenze. Proto se tato práce zabývá možnostmi aditivace kvalitního maziva, využívá také jednoduše a levně vyrobitelné nanočástice připravené v našich laboratorních podmínkách a více se zaměřuje na vliv způsobu dispergace těchto nanočástic.

První etapou byla volba a příprava vhodných nanočástic. Jakožto potenciální kandidáti byly zvoleny SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , CuO a MoS_2 . Tržní cena a snadná dostupnost nanočástic SiO_2 je natolik přesvědčující, že nemá smysl pokoušet se o výrobu vlastními silami. Pro přípravu Al_2O_3 , ZnO a CuO byla zvolena metoda zelené syntézy, konkrétně metoda self-combustion.

Metoda self-combustion je vhodná k přípravě široké palety oxidických prášků. Díky jednoduchosti, nenáročnosti na laboratorní vybavení a proškolenost laborantů i díky levným reaktantům je často zmiňována v odborných publikacích a podrobněji zkoumána. Nicméně, zatím nejsou zcela jasně určeny stechiometrické rovnice, kterými se tato syntéza řídí. Při zahřívání z reakční směsi uniká směs plynných látek (oxidy uhlíku a dusíku), která se vznítí a tím proběhne celá reakce tvorby nanočástic. Dle citované literatury je vhodné po proběhnutí reakce samovznícení dále pokračovat v teplotním zpracování pro vyšší krystalinitu vzorků [33]. Bohužel zpracování při vyšší teplotě také zapříčiňuje spečení a růst vzniklých částic. Pro další použití je tedy často třeba částice dispergovat.

Experimentálně byly připraveny nanočásticové prášky oxidu měďnatého, oxidu zinečnatého a oxidu hlinitého. Pro jejich vytvoření byl ověřen vliv pěti komplexačních paliv – glycinu, močoviny, kyseliny citronové, etylenglykolu a glukózy. Oxidy zinečnaté i oxidy měďnaté byly úspěšně připraveny a charakterizovány v laboratoři. Bohužel oxid hlinitý se experimentálně nepodařilo připravit v nanočásticové formě. Jednalo se o mikronové struktury, které by se v testovaném systému chovaly spíše jako brusivo. Na základě dosažených výsledků navrhuji glycin jako nejvhodnější palivo. Při použití glycinu bylo docíleno podobných nadýchaných struktur, které jeví dobrý potenciál pro následnou dispergaci nanočástic.

Pro ověření průběhu reakce a stanovení teploty „zážehu“ reakce bylo provedeno termogravimetrické měření. Na základě výsledků TGA (obrázek 58) bylo potvrzeno, že citovaná literatura správně udává teploty okolo 200 °C jako kritické pro tvorbu nanočástic [33]. Vyšší teploty mají vliv na krystalinitu, velikost a spečení výsledných nanočástic.

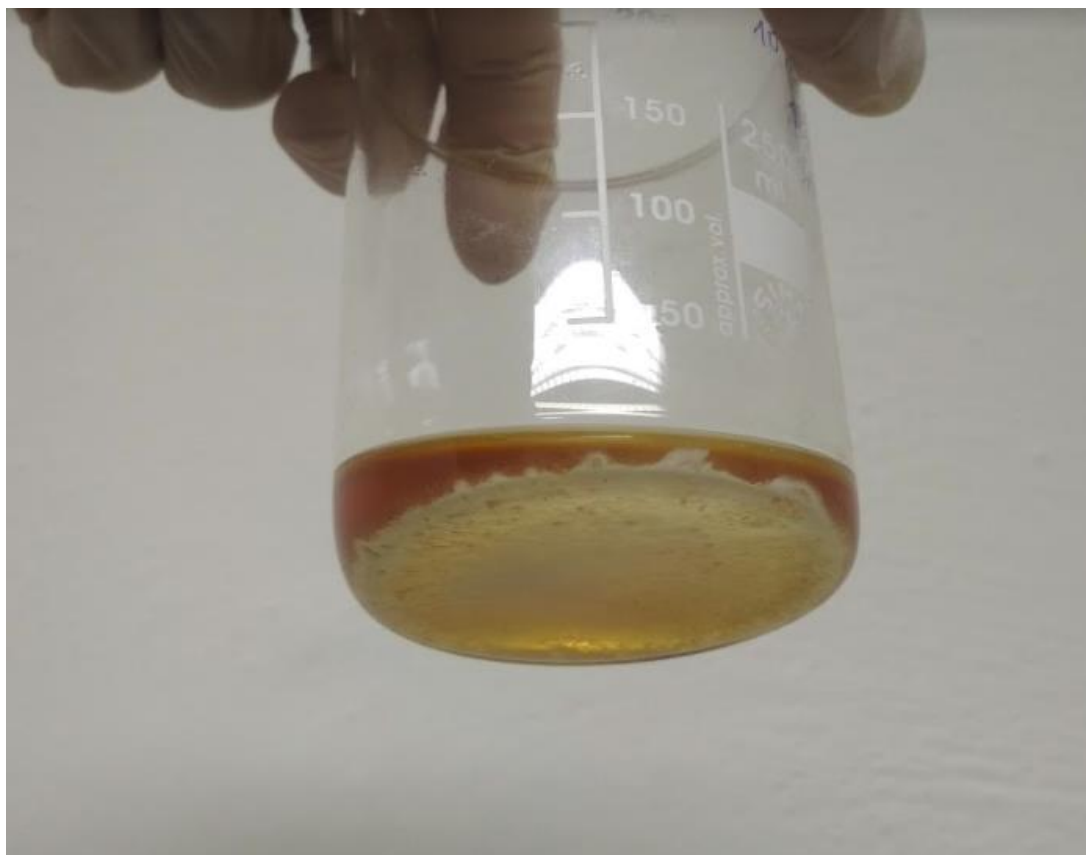


Obrázek 58. TGA křivka reakce dusičnanu měďnatého s glycinem. Zeleně je označena hmotnost vzorku, modře její změna (derivace).

Za úspěšnou syntézu lze považovat i syntézu v mikrovlnném reaktoru, která vedla k vytvoření nanočástic sulfidu molybdeničitého. Částice nemají tendenci se shlukovat a mají vhodnou velikost pro aditivaci. Syntetizovány byly ve formě koloidních roztoků. To s sebou nese komplikaci při extrakci nanočástic z roztoku. Použití mikrovlnného reaktoru přineslo velmi dobrý výsledek, jedná se ale o zařízení, které je energeticky a technicky náročné a velkovýroba nanočástic touto metodou se tedy neshoduje s filozofií ekonomičnosti a ekologičnosti této práce. Z tohoto důvodu již nebylo se sulfidem dále pracováno. Nicméně je nutné podotknout, že vlastnosti výsledných nanočástic jsou přesvědčivým argumentem i motivací pro další výzkum této metody syntézy.

Druhou etapou bylo zkoumání metody možné dispergace nanočástic v oleji. První metodou bylo míchání na excentrické míchačce. Na základě naměřených výsledků je tuto metodu možné označit jako nejvhodnější, a to hned z několika důvodů. Jednak metoda z hlediska opotřebení ocelového disku vykazovala jedny z nejlepších výsledků a jednak je to metoda technologicky i finančně nejméně náročná. Tedy poměr vložené energie a benefitů je zdaleka nejvýhodnější. Dále bylo zkoumáno promíchání nanočástic v oleji pomocí ultrazvukové (UZ) čističky. Použití UZ čističky se také ukázalo jako vhodné. Krátkodobé vystavení účinkům ultrazvuku samotný olej příliš nepoškozuje a částice jsou jeho účinkem dispergovány. Pokud byl vzorek vystaven působení ultrazvuku po dobu 3 hodin, byl pozorován negativní vliv ultrazvukování na lubrikační vlastnosti projevující se vyšší mírou opotřebení. Negativně může být hodnocena energetická a technologická náročnost zařízení. Poslední zkoumanou metodou bylo vystavení částic v oleji ultrazvukovým rázům z ultrazvukového homogenizátoru. Již při působení rázů se olej silně zakalil a vyčeřil se až při ohřátí na 90 °C. Působením ultrazvukových rázů pravděpodobně došlo k narušení struktury řetězců oleje, které způsobilo zhoršení lubrikačních vlastností. Po týdnu byl na dně kádinky pozorován bílý sediment (obrázek 59), který se částečně podařilo rozmíchat,

přičemž se olej lehce zakalil. Již po 1 dni byla bílá látka opět plně vysedimentovaná a olej se zcela vyčěřil.



Obrázek 59. Sediment v oleji bez přídavku nanočástic po použití ultrazvukového homogenizátoru.

Díky schopnosti účinně rozbít shluklé struktury nanočástic byla experimentálně ověřena kombinace použití ultrazvukových rázů a exponování vzorku v ultrazvukové čističce. Oxidický prášek vytvořený syntézou self-combustion byl v etanolu vystaven účinku rázů z homogenizátoru. Po evaporaci rozpouštědla byly nanočástice po přidání do oleje ještě dispergovány v ultrazvukové čističce. Tato metoda se ukázala jako nejúčinnější, protože dokáže rozbít spečené shluky nanočástic z tepelného zpracování. Bohužel se ale jedná o metodu náročnou na čas i laboratorní vybavení.

Jako vhodnou metodu pro průmyslovou aditivaci nanočástic do oleje je možné navrhnout obyčejné míchání v míchačce. Z technologického i energetického hlediska se metoda jeví jako nejméně náročná, ale dle provedených měření zcela dostačující. Použití ultrazvuku vyžaduje energeticky náročné zdroje. Kombinace rázů pro rozbítí shluků v etanolu a ultrazvuku pro dispergaci v oleji nepřináší dostatečné benefity vzhledem k vynaloženým prostředkům a neztotožňuje se s filosofií práce, čili snahu o co nejvíce ekologickou a ekonomickou metodu zpracování.

Třetí etapou bylo zkoumání vlivu nanočásticového aditiva na lubrikační vlastnosti oleje.

Z měření šířky a hloubky stopy vzniklé při testování metodou ball-on-disk v softwaru Gwyddion lze říci, že zakoupené nanočástice SiO_2 mají nejpozitivnější vliv na vlastnosti oleje. To je do jisté míry dáno tím, že částice jsou méně shluklé a jemnější (15–20 nm) než částice připravené metodou self-combustion. Jak již bylo diskutováno výše, pro dispergaci nanočástic SiO_2 v oleji

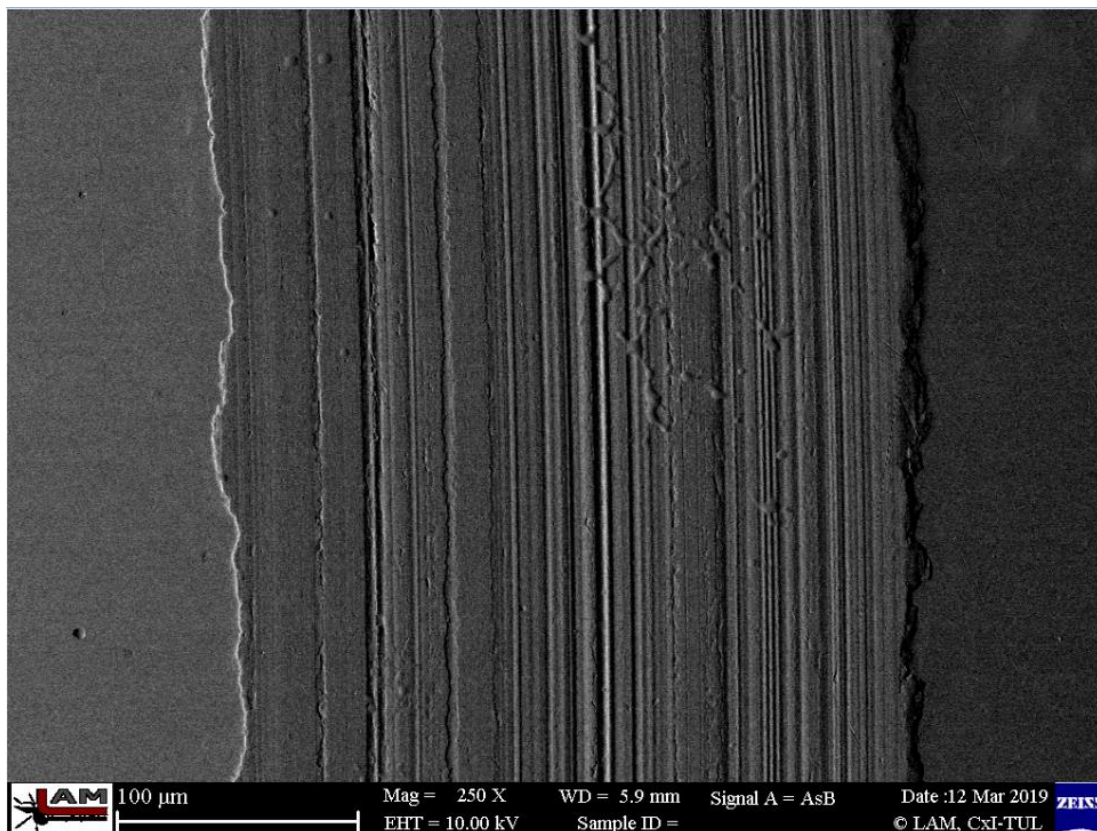
se vzhledem k vynaložené energii a úsilí se jeví jako nejefektivnější použití excentrické míchačky. Oxid křemičitý byl jako jediný schopný vytvořit stabilní suspenzi i v horizontu týdnů.

Připravené nanočástice oxidu zinečnatého měly jen nepatrný pozitivní vliv na vlastnosti oleje. Vzorek **10 ZnO APTES** vykázal po tribologickém testu nejmenší míru opotřebení povrchu. Povrchová modifikace APTESem výrazně omezila míru sedimentace, částice sedimentovaly výrazně pomaleji.

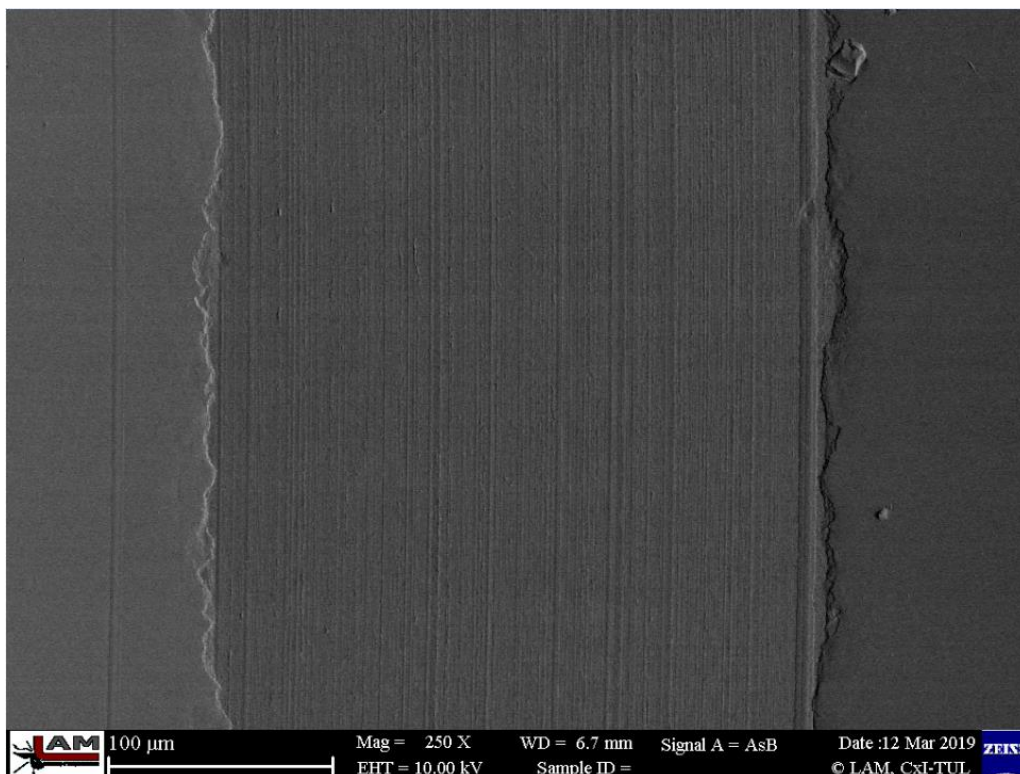
Při použití nejsložitější metody dispergace (vzorek **11 ZnO Et**) bylo dosaženo zlepšení vlastností, nicméně náročnost dispergační metody se neslučuje s cílem práce.

Měření s použitím oxidu měďnatého jako aditiva neprokázalo znatelný pozitivní vliv na lubrikační vlastnosti oleje.

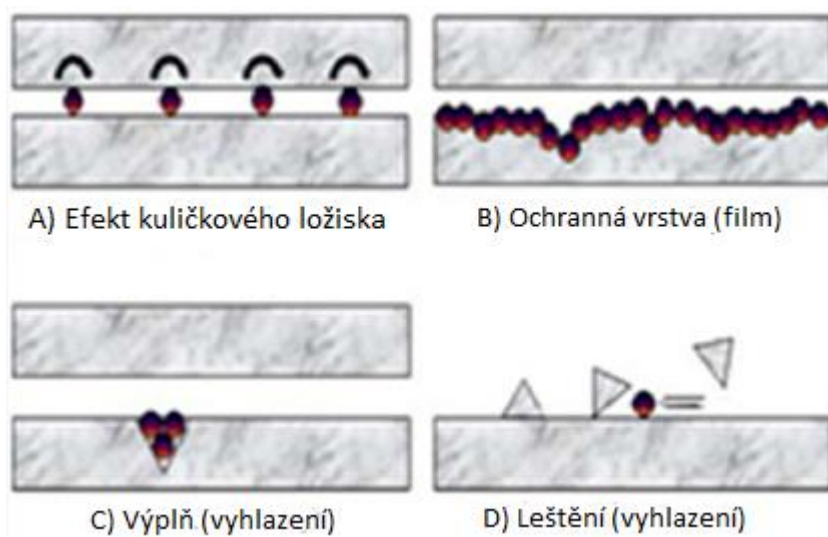
Na obrázku 60 a obrázku 61 jsou snímky drážky pořízené elektronovým rastrovacím mikroskopem. Na obrázku 60 je stopa za použití čistého oleje jako lubrikantu. Ze stopy je patrné, že došlo k vytrhnutí materiálu disku, který dále hloubil drážku. Na obrázku 61 je do oleje přimíchán oxid křemičitý. Z porovnání je patrné, že přidavek nanočástic drážku vyhladí. To je dáno principem leštění pomocí nanočástic, který byl diskutován v oddíle 2.4 a pro přehlednost je uveden i obrázek 62. Na obrázku 62 se jedná o vliv A, C i D.



Obrázek 60. Stopa po tribologickém měření, lubrikantem byl neaditivovaný olej.



Obrázek 61. Stopa po tribologickém měření, lubrikantem byl olej s aditivací SiO_2 .



Obrázek 62. Grafické znázornění principů účinku nanočástic, Maharaja [47]

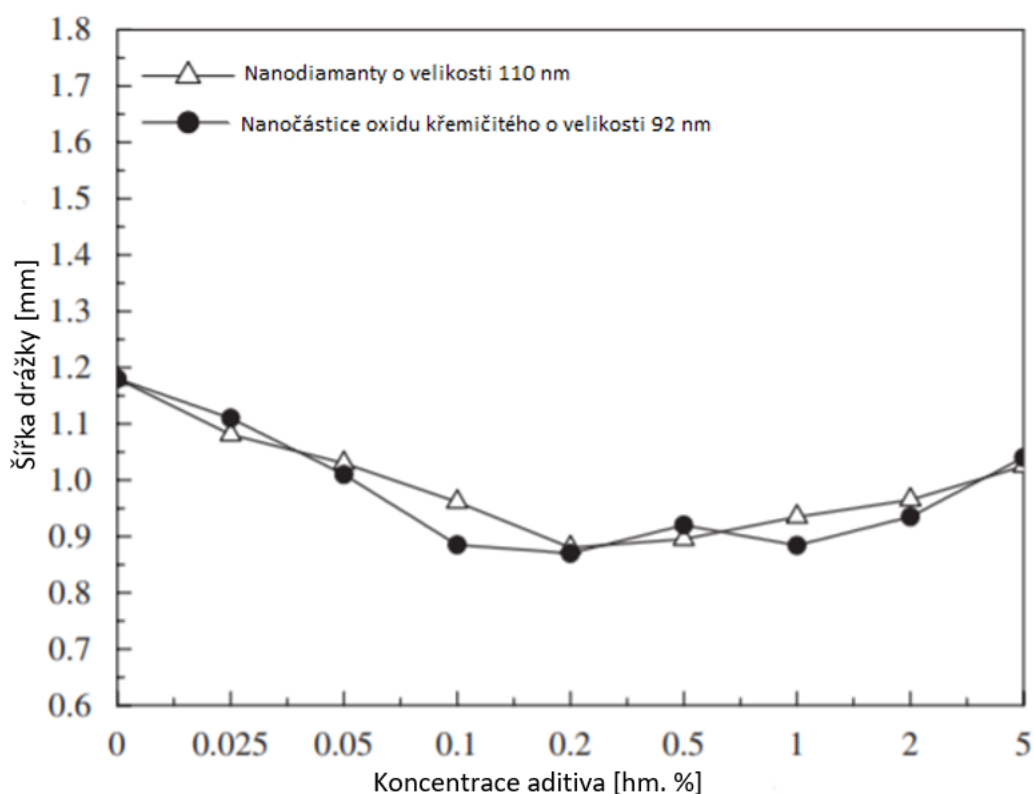
Samotné tribologické měření simuluje vliv smykového tření na třecí dvojice. To poskytuje prvotní informaci o účinku nanočásticového aditiva. Pro reálné použití je ovšem třeba nasimulovat experiment tak, aby více odpovídal reálnému působení třecích dvojic v konkrétním provozu. Např. pro použití lubrikantů v ozubených soukolích je vhodné zkoumat i kontaktní tlak a sledovat tak účinek aditiva i z tohoto hlediska.

Navzdory pozitivnímu vlivu aditivace oleje nanočásticemi na opotřebení třecích povrchů je nutné zdůraznit, že sedimentace nanočástic v oleji je významnou překážkou v jejich širší aplikaci. Sedimentované částice po čase vytváří konzistentní vrstvu, jíž je velmi obtížné opět rovnoměrně rozdispergovat do celého objemu maziva. Pro motorový olej tedy není vhodné použít sedimentující aditivum, protože automobil často stojí zaparkovaný. Potenciální oblast využití

pro mírně sedimentující aditiva skýtají procesní kapaliny ve strojích, které pracují neustále, jako např. převodovky větrných elektráren, které běží prakticky bez zastavení a olej v nich je neustále mechanicky promícháván či výrobní závody s 24 hodinovou výrobou. Nanočástice mohou mít pozitivní účinek také na životnost některých olejů. Oxid zinečnatý i oxid měďnatý mají antimikrobiální účinky, které zvýší odolnost minerálních olejů před mikroby.

V dalším výzkumu aditivace olejů je vhodné se zaměřit na kombinace více tvarů a druhů nanočástic. Kulovité částice mohou sloužit jako nanoložiska (obrázek 62 A), tvrdé a ostré nanočástice mohou sloužit jako leštidla pro vyhlazení povrchu (obrázek 62 D). Je ovšem nutné nezavrhnout nanočástice, které samy o sobě mají dobré kluzné vlastnosti, jako je např. MoS₂ či grafen (obrázek 62 B). Kombinace více možných účinků se jeví jako potenciálně nejefektivnějším řešením problematiky účinné aditivace lubrikantů.

Otázka vyvstává nad množstvím přidávaných aditiv. V této práci bylo na základě prostudované literatury aditivováno 0,2 hm. % nanočástic. Vyšší koncentrace nanočástic již nepřináší žádný další benefit [49]. V případě vyšších koncentrací se může projevit např. nežádoucí sedimentace nanočástic či zvýšení viskozity maziva.



Obrázek 63. Křivka závislosti šířky drážky na koncentraci aditiva. Peng [49].

Moderní oleje jsou již od počátku designovány s ohledem na potřebu aditivace konkrétními aditivy. Je tedy vhodné vyrobit olej, který s anorganickými nanočásticemi vytvoří stabilní suspenzi. Dále je také vhodné volit nanočástice s ohledem na materiál třecí dvojice. Při volbě částic pro aditivaci by vždy měly být zohledněny materiály konkrétní třecí dvojice.

6 Závěr

V této diplomové práci byly metodou self-combustion připraveny nanočástice oxidu měďnatého a oxidu zinečnatého. Tvar a velikost těchto částic byly vhodné pro aditivaci do oleje. Syntéza oxidu hlinitého nevedla k uspokojivým výsledkům. Experimentálně byla úspěšně ověřena možnost syntézy sulfidu molybdeničitého v mikrovlnném reaktoru. Všechny vytvořené částice byly charakterizovány elektronovou rastrovací mikroskopií a obrazovou analýzou.

Excentrická míchačka, ultrazvuková čistička a ultrazvukový homogenizátor byly použity pro dispergaci nanočástic v lubrikantu. Studium lubrikačních vlastností čistého a aditivovaného oleje bylo provedeno metodou ball-on-disk; jakožto třecí dvojice byly zvoleny disk z oceli ČSN 14 220 a korundová kulička.

Jako nejvhodnější se ukázalo použití nanočástic oxidu křemičitého dispergovaného pomocí excentrické míchačky. Nanočástice SiO_2 byly schopny v oleji vytvořit nejstabilnější suspenzi a současně se snížila šířka drážky o 13,8 % a hloubka drážky o 32,9 %. Ze syntetizovaných nanočástic prokázaly nejlepší výsledek povrchově aktivované nanočástice **ZnO APTES**, které snížily šířku drážky o 9,3 % a hloubku drážky o 14,7 %.

7 Seznam literatury

- [1] DENG, Mengyu, Yuan QIAO, Chang LIU, et al. Tricolor core/shell polymeric ratiometric nanosensors for intracellular glucose and oxygen dual sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2019, **286**, 437-444 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.snb.2019.01.163. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400519301169>
- [2] ZHANG, Yupeng, Chang-Keun LIM, Zhigao DAI, Guannan YU, Joseph W. HAUS, Han ZHANG a Paras N. PRASAD. Photonics and optoelectronics using nano-structured hybrid perovskite media and their optical cavities. *Physics Reports* [online]. 2019, **795**, 1-51 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.physrep.2019.01.005. ISSN 03701573. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0370157319300316>
- [3] HUANG, Pingsheng, Xiaoli WANG, Xiaoyu LIANG, Jing YANG, Chuangnian ZHANG, Deling KONG a Weiwei WANG. Nano-, micro-, and macroscale drug delivery systems for cancer immunotherapy. *Acta Biomaterialia* [online]. 2019, **85**, 1-26 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.actbio.2018.12.028. ISSN 17427061. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742706118307530>
- [4] HASANIN, Mohamed, Ahmed EL-HENAWY, Wael H. EISA, Housni EL-SAIED a Manal SAMEEH. Nano-amino acid cellulose derivatives: Eco-synthesis, characterization, and antimicrobial properties. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2019, **132**, 963-969 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.04.024. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813019307123>
- [5] KING, Stephen, Helen JARVIE a Peter DOBSON. *Nanoparticle* [online]. [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/nanoparticle>
- [6] AROLE, V. M. a S. V. MUNDE. Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches – an overview. *JAAST:Material Science (Special Issue)* [online]. 2014, **1**(2), 89-93 [cit. 2019-04-24]. ISSN 2393-8196. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/34f8/921434fb256c9c8cca886722b5c920a1e4d2.pdf>
- [7] RAWAT, R S. Dense Plasma Focus - From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2015, **591** [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1088/1742-6596/591/1/012021. ISSN 1742-6596. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1742-6596/591/i=1/a=012021?key=crossref.48d3f8a6e742c84274ee7df1cac667a8>
- [8] JEON, June. *Green Chemistry* [online]. [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/green-chemistry>
- [9] PARVEEN, Khadeeja, Viktoria BANSE a Lalita LEDWANI. *Green synthesis of nanoparticles: Their advantages and disadvantages*[online]. In: . 2016, s. 020048- [cit.

2019-04-24]. DOI: 10.1063/1.4945168. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4945168>

[10] NARAYANAN, Kannan Badri a Natarajan SAKTHIVEL. Green synthesis of biogenic metal nanoparticles by terrestrial and aquatic phototrophic and heterotrophic eukaryotes and biocompatible agents. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2011, **169**(2), 59-79 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.cis.2011.08.004. ISSN 00018686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868611001503>

[11] SHANKAR, S. Shiv, Absar AHMAD, Renu PASRICHA a Murali SASTRY. Bioreduction of chloroaurate ions by geranium leaves and its endophytic fungus yields gold nanoparticles of different shapes. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2003, **13**(7) [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1039/b303808b. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b303808b>

[12] SHANKAR, S. Shiv, Akhilesh RAI, Absar AHMAD a Murali SASTRY. Controlling the Optical Properties of Lemongrass Extract Synthesized Gold Nanotriangles and Potential Application in Infrared-Absorbing Optical Coatings. *Chemistry of Materials* [online]. 2005, **17**(3), 566-572 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1021/cm048292g. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm048292g>

[13] HUANG, Jiale, Qingbiao LI, Daohua SUN, et al. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried Cinnamomum camphora leaf. *Nanotechnology* [online]. 2007, **18**(10) [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1088/0957-4484/18/10/105104. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/18/i=10/a=105104?key=crossref.09a000bf69e61a9ceb5d72dd5fb93249>

[14] SHANKAR, S. Shiv, Akhilesh RAI, Absar AHMAD a Murali SASTRY. Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2004, **275**(2), 496-502 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.03.003. ISSN 00219797. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979704002607>

[15] CHANDRAN, S.P., M. CHAUDHARY, R. PASRICHA, A. AHMAD a M. SASTRY. Synthesis of Gold Nanotriangles and Silver Nanoparticles Using Aloe vera Plant Extract. *Biotechnology Progress* [online]. 2006, **22**(2), 577-583 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1021/bp0501423. ISSN 8756-7938. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1021/bp0501423>

[16] ANKAMWAR, Balaprasad, Minakshi CHAUDHARY a Murali SASTRY. Gold Nanotriangles Biologically Synthesized using Tamarind Leaf Extract and Potential Application in Vapor Sensing. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* [online]. 2005, **35**(1), 19-26 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1081/SIM-200047527. ISSN 1553-3174. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/SIM-200047527>

[17] ANKAMWAR, Balaprasad, Chinmay DAMLE, Absar AHMAD a Murali SASTRY. Biosynthesis of Gold and Silver Nanoparticles Using *Emblica Officinalis* Fruit Extract, Their Phase Transfer and Transmetallation in an Organic Solution. *Journal of*

Nanoscience and Nanotechnology[online]. 2005, **5**(10), 1665-1671 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1166/jnn.2005.184. ISSN 15334880. Dostupné z: <http://www.ingentaselect.com/rpsv/cgi-bin/cgi?ini=xref&body=linker&reqdoi=10.1166/jnn.2005.184>

[18] GARDEA-TORRESDEY, Jorge L., Eduardo GOMEZ, Jose R. PERALTA-VIDEA, Jason G. PARSONS, Horacio TROIANI a Miguel JOSE-YACAMAN. Alfalfa Sprouts: A Natural Source for the Synthesis of Silver Nanoparticles. *Langmuir* [online]. 2003, **19**(4), 1357-1361 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1021/la020835i. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la020835i>

[19] MARCHIOL, Luca. Synthesis of metal nanoparticles in living plants. *Italian Journal of Agronomy* [online]. 2012, **7**(3) [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.4081/ija.2012.e37. ISSN 2039-6805. Dostupné z: <http://agronomy.it/index.php/agro/article/view/ija.2012.e37>

[20] ZHOU, Ruitao, Yexiang FU, Kuo-an CHAO a Ching-Hsiang CHENG. Green synthesis of nanoarchitected nickel fabrics as high performance electrodes for supercapacitors. *Renewable Energy*[online]. 2019, **135**, 1445-1451 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.renene.2018.09.076. ISSN 09601481. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148118311509>

[21] KOMBALIAH, K, J. Judith VIJAYA, L. John KENNEDY, K KAVIYARASU, R. Jothi RAMALINGAM a Hamad A AL-LOHEDAN. Green Synthesis of Co₃O₄ Nanorods for Highly Efficient Catalytic, Photocatalytic, and Antibacterial Activities. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[online]. 2019, **19**(5), 2590-2598 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1166/jnn.2019.15826. ISSN 1533-4880. Dostupné z: <https://www.ingentaconnect.com/content/10.1166/jnn.2019.15826>

[22] VASANTHARAJ, Seerangaraj, Selvam SATHIYAVIMAL, Palanisamy SENTHILKUMAR, Felix LEWISOSCAR a Arivalagan PUGAZHENDHI. Biosynthesis of iron oxide nanoparticles using leaf extract of *Ruellia tuberosa*: Antimicrobial properties and their applications in photocatalytic degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* [online]. 2019, **192**, 74-82 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2018.12.025. ISSN 10111344. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1011134418312909>

[23] AKSU DEMIREZEN, Derya, Yalçın Şevki YILDIZ, Şeyda YILMAZ a Dilek DEMIREZEN YILMAZ. Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using *Ficus carica* (common fig) dried fruit extract. *Journal of Bioscience and Bioengineering* [online]. 2019, **127**(2), 241-245 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2018.07.024. ISSN 13891723. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389172318301841>

[24] NAGAR, Niharika a Vijay DEVRA. Green synthesis and characterization of copper nanoparticles using *Azadirachta indica* leaves. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2018, **213**, 44-51 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.04.007. ISSN 02540584. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058418302694>

- [25] HAFEEZ, Muhammad, Rabia ARSHAD, Jahanzeb KHAN, Bilal AKRAM, Muhammad Naeem AHMAD, Muhammad Usman HAMEED a Sirajul HAQ. Populus ciliata mediated synthesis of copper oxide nanoparticles for potential biological applications. *Materials Research Express* [online]. 2019, **6**(5) [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1088/2053-1591/ab0601. ISSN 2053-1591. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/2053-1591/6/i=5/a=055043?key=crossref.bf6f23ec726e65a16e2503af4dc6e649>
- [26] MANIKANDAN, V., P. JAYANTHI, A. PRIYADHARSAN, E. VIJAYAPRATHAP, P.M. ANBARASAN a P. VELMURUGAN. Green synthesis of pH-responsive Al₂O₃ nanoparticles: Application to rapid removal of nitrate ions with enhanced antibacterial activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2019, **371**, 205-215 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.11.009. ISSN 10106030. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603018312802>
- [27] MADHUMITHA, G., J. FOWSIYA, Neelesh GUPTA, Ashutosh KUMAR a Mehakmeet SINGH. Green synthesis, characterization and antifungal and photocatalytic activity of Pithecellobium dulce peel-mediated ZnO nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[online]. 2019, **127**, 43-51 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.jpics.2018.12.005. ISSN 00223697. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369717314804>
- [28] SUBHAPRIYA, S. a P. GOMATHIPRIYA. Green synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles by Trigonella foenum-graecum extract and its antimicrobial properties. *Microbial Pathogenesis* [online]. 2018, **116**, 215-220 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.micpath.2018.01.027. ISSN 08824010. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0882401017317151>
- [29] AL-RADADI, Najlaa S. Green synthesis of platinum nanoparticles using Saudi's Dates extract and their usage on the cancer cell treatment. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2019, **12**(3), 330-349 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.arabjc.2018.05.008. ISSN 18785352. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535218301151>
- [30] WANG, Guirong, Yongshan ZHOU, David G. EVANS a Yanjun LIN. Preparation of Highly Dispersed Nano-La₂O₃ Particles Using Modified Carbon Black as an Agglomeration Inhibitor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2012, **51**(45), 14692-14699 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1021/ie300999u. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie300999u>
- [31] QUIEVRYN, Caroline, Samuel BERNARD a Philippe MIELE. Polyol-Based Synthesis of Praseodymium Oxide Nanoparticles. *Nanomaterials and Nanotechnology* [online]. 2014, **4** [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.5772/58458. ISSN 1847-9804. Dostupné z: <http://journals.sagepub.com/doi/10.5772/58458>
- [32] YUVAKKUMAR, R. a S. I. HONG. Nd₂O₃: novel synthesis and characterization. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 2015, **73**(2), 511-517 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1007/s10971-015-3629-0. ISSN 0928-0707. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10971-015-3629-0>

- [33] DHANANJAYA, N., H. NAGABHUSHANA, B.M. NAGABHUSHANA, B. RUDRASWAMY, S.C. SHARMA, D.V. SUNITHA, C. SHIVAKUMARA a R.P.S. CHAKRADHAR. Effect of different fuels on structural, thermo and photoluminescent properties of Gd₂O₃ nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [online]. 2012, **96**, 532-540 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.saa.2012.04.067. ISSN 13861425. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142512004192>
- [34] MARUTHUPANDY, Muthuchamy, Yong ZUO, Jing-Shuai CHEN, Ji-Ming SONG, He-Lin NIU, Chang-Jie MAO, Sheng-Yi ZHANG a Yu-Hua SHEN. Synthesis of metal oxide nanoparticles (CuO and ZnO NPs) via biological template and their optical sensor applications. *Applied Surface Science* [online]. 2017, **397**, 167-174 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.11.118. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433216324862>
- [35] MAQBOOL, Qaisar, Mudassar NAZAR, Ayesha MAQBOOL, Muhammad T. PERVEZ, Nyla JABEEN, Talib HUSSAIN a Gregory FRANKLIN. CuO and CeO₂ Nanostructures Green Synthesized Using Olive Leaf Extract Inhibits the Growth of Highly Virulent Multidrug Resistant Bacteria. *Frontiers in Pharmacology* [online]. 2018, **9** [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.3389/fphar.2018.00987. ISSN 1663-9812. Dostupné z: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fphar.2018.00987/full>
- [36] CHIENG, Buong Woei a Yuet Ying LOO. Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method. *Materials Letters* [online]. 2012, **73**, 78-82 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.01.004. ISSN 0167577X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X12000122>
- [37] ÇOLAK, Hakan a Ercan KARAKÖSE. Structural, electrical and optical properties of green synthesized ZnO nanoparticles using aqueous extract of thyme (*Thymus vulgaris*). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2017, **28**(16), 12184-12190 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1007/s10854-017-7033-0. ISSN 0957-4522. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-017-7033-0>
- [38] MANIKANDAN, V., P. JAYANTHI, A. PRIYADHARSAN, E. VIJAYAPRATHAP, P.M. ANBARASAN a P. VELMURUGAN. Green synthesis of pH-responsive Al₂O₃ nanoparticles: Application to rapid removal of nitrate ions with enhanced antibacterial activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2019, **371**, 205-215 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.11.009. ISSN 10106030. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603018312802>
- [39] DE FREITAS, Normanda Lino, Elias FAGURY-NETO, Hélio Lucena LIRA, Lucianna GAMA, Ruth Herta Goldsmith Aliaga KIMINAMI a Ana Cristina Figueiredo DE MELO COSTA. Combustion Synthesis of α -Al₂O₃ Powders. *Materials Science Forum* [online]. 2006, **530-531**, 631-636 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.530-531.631. ISSN 1662-9752. Dostupné z: <https://www.scientific.net/MSF.530-531.631>

- [40] DHANANJAYA, N., H. NAGABHUSHANA, B.M. NAGABHUSHANA, B. RUDRASWAMY, S.C. SHARMA, D.V. SUNITHA, C. SHIVAKUMARA a R.P.S. CHAKRADHAR. Effect of different fuels on structural, thermo and photoluminescent properties of Gd₂O₃ nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [online]. 2012, **96**, 532-540 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.saa.2012.04.067. ISSN 13861425. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142512004192>
- [41] PARK, Seung-Keun, Seung-Ho YU, Seunghee WOO, Jeonghyun HA, Junyoung SHIN, Yung-Eun SUNG a Yuanzhe PIAO. A facile and green strategy for the synthesis of MoS₂ nanospheres with excellent Li-ion storage properties. *CrystEngComm* [online]. 2012, **14**(24) [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1039/c2ce26447a. ISSN 1466-8033. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ce26447a>
- [42] MAKAROV, V. V., A. J. LOVE, O. V. SINITSYNA, S. S. MAKAROVA, I. V. YAMINSKY, M. E. TALIANSKY a N. O. KALININA. „Green” Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. *Acta Naturae* [online]. 2014, **6**(1), 35-44 [cit. 2019-04-27]. ISSN 2075-8251. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3999464/>
- [43] CHOKKAREDDY, Rajasekhar a Gan G. REDHI. Green Synthesis of Metal Nanoparticles and its Reaction Mechanisms. KANCHI, Suvadhan a Shakeel AHMED, ed. *Green Metal Nanoparticles* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2018, 2018-10-26, s. 113-139 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1002/9781119418900.ch4. ISBN 9781119418900. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119418900.ch4>
- [44] LENARD, John G. Tribology. *Primer on Flat Rolling* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 193-266 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1016/B978-0-08-099418-5.00009-3. ISBN 9780080994185. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080994185000093>
- [45] ROJO, A., J. SOLÍS, J. OSEGUERA, O. SALAS a R. REICHELTL. Tribological Properties of CrN/AlN Films Produced by Reactive Magnetron Sputtering. *Journal of Materials Engineering and Performance*[online]. 2010, **19**(3), 421-427 [cit. 2019-04-20]. DOI: 10.1007/s11665-009-9508-5. ISSN 1059-9495. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11665-009-9508-5>
- [46] WIECZERZAK, K., M. WATROBA, W. BEDNARCZYK, M. MADEJ, M. MARZEC, T. TOKARSKI a P. BALA. The γ' -Ni₃ (Al,Ta) phase triggered strengthening of the Ni-Ta-Al-Cr-C coating layer, deposited on austenitic stainless steel. *Materials Characterization* [online]. 2017, **129**, 367-377 [cit. 2019-04-19]. DOI: 10.1016/j.matchar.2017.05.028. ISSN 10445803. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580317307465>

- [47] MAHARAJA, K., S. N. VIJAYAN a S. KARTHIK. Tribological Effect of Size, Shape and Structure of Nanoparticle in Lubricant Oil – A Review. In: *International Conference on Systems, Science, Control, Communication, Engineering and Technology* [online]. 2016, 730 - 734 [cit. 2019-04-27]. ISBN 978-81-929866-6-1.
- [48] WU, Y.Y., W.C. TSUI a T.C. LIU. Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives. *Wear*[online]. 2007, **262**(7-8), 819-825 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1016/j.wear.2006.08.021. ISSN 00431648. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164806003292>
- [49] PENG, D.X., Y. KANG, R.M. HWANG, S.S. SHYR a Y.P. CHANG. Tribological properties of diamond and SiO₂ nanoparticles added in paraffin. *Tribology International* [online]. 2009, **42**(6), 911-917 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1016/j.triboint.2008.12.015. ISSN 0301679X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301679X09000061>
- [50] CHUA ABDULLAH, Muhammad Ilman Hakimi, Mohd Fadzli Bin ABDOLLAH, Hilmi AMIRUDDIN, Nur Rashid Mat NURI, Noreffendy TAMALDIN, Masjuki HASSAN a S.A. RAFEQ. Effect of hBN/Al₂O₃ nanoparticles on engine oil properties. *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research* [online]. 2016, **32**(5), 3261-3268 [cit. 2019-04-27]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/317559536_Tribological_Effect_of_Size_Shape_and_Structure_of_Nanoparticle_in_Lubricant_Oil_-_A_Review
- [51] MUZAKKIR, S. M. Enhancement of Wear Performance of Commercial Lubricant using Zinc (Zn) Nano-Particles as Anti-Wear Additive under Mixed Lubrication Conditions. *International Journal of Current Engineering and Technology* [online]. April 2015, **5**(2), 1109-1111 [cit. 2019-04-25]. ISSN 2277 – 4106. Dostupné z: <http://inpressco.com/wp-content/uploads/2015/04/Paper941109-11111.pdf>

