

Univerzita Františka Palackého

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Studium přípravy nanočástic oxidu zirkoničitého

Bakalářská práce

Autor:	Tomáš Sulovský
Studijní program:	Aplikovaná chemie
Studijní obor:	Chemie
Typ studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2017

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením
Doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. s použitím uvedené literatury.

V Olomouci 9. května 2017

.....

Sulovský Tomáš

Chtěl bych velice poděkovat Doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za cenné rady, za odborné vedení práce, věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích a vypracovávání bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Doc. RNDr. A. Panáčkovi, Ph.D. a Mgr. Janě Stráské za pořízení TEM snímků a Ing. Petře Bazgerové za SEM snímky. Rovněž děkuji Mgr. Ivo Medříkovi za realizaci kalcinačních experimentů.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Tomáš Sulovský
Název práce:	Studium přípravy nanočástic oxidu zirkoničitého
Typ práce:	Bakalářská práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce:	2017
Abstrakt:	<p>Cílem této práce je studium přípravy nanočástic oxidu zirkoničitého metodou hydrolyzy oxid chloridu zirkoničitého v alkalickém prostředí. Studován byl vliv koncentračních poměrů roztoku výchozí látky a amoniaku na velikost připravených nanočástic hydratovaného oxidu zirkoničitého, který byl následně kalcinován při 500 °C. Pro vybranou metodu syntézy pak byl dále studován vliv teploty kalcinace na výsledné nanočástice oxidu zirkoničitého.</p>
Klíčová slova:	nanočástice, ZrO_2 , amoniak, kalcinace, velikost.
Počet stran:	46
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český

Bibliographic identification:

Author's first name and surname:	Tomáš Sulovský
Title:	The study of preparation of zirconia nanoparticles
Type of thesis:	Bachelor thesis
Department:	Department of physical chemistry
Supervision:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Year of presentation:	2017
Abstract:	The aim of this work is to study preparation of zirconia nanoparticles and influencing of the size of particles which was prepared by modification of synthesis process. It is studied the size and wide of size distribution.
Keywords:	nanoparticles, ZrO ₂ , ammonia, calcination, the size.
Number of pages:	46
Number of appendices:	0
Language:	Czech

Obsah

I.	Úvod	7
II.	Teoretická část.....	8
2.1.	Koloidní soustavy.....	8
2.2.	Způsoby přípravy koloidních částic	10
2.3.	Nanočástice.....	10
2.3.1.	Oxid zirkoničitý a jeho nanočástice	12
2.3.2.	Příprava nanočástic oxidu zirkoničitého	13
2.4.	Transmisní elektronový mikroskop.....	14
III.	Experimentální část	16
2.1.	Použité chemikálie	16
2.2.	Použité přístroje	16
2.3.	Aparatura	19
2.4.	První verze syntézy	19
2.5.	Ovlivnění velikosti při různé koncentraci	21
2.6.	Ovlivnění velikosti nanočástic různou rychlostí přikapávání.....	29
2.6.1.	Přikapávání NH_3 do ZrOCl_2	29
2.6.2.	Přikapávání ZrOCl_2 do NH_3	35
2.7.	Vliv teploty kalcinace na velikost a morfologii částic ZrO_2	39
IV.	Závěr	43
V.	Summary	45
VI.	Citace:	46

I. Úvod

Nanotechnologie je v posledních letech jedním z nejrychleji se rozvíjejících vědních odvětví. Výzkum této problematiky je lákavý, protože v oblasti nanosvětla se objevují stále nové, dosud nepozorované jevy. Typickým příkladem jsou nanočástice stříbra, které mají antibakteriální účinky i vůči bakteriím, které jsou rezistentní vůči klasickým antibiotikům. Stříbro se sice používalo už od starověku, lidé uchovávali vodu i další potraviny ve stříbrných nádobách, aby vydrželo čerstvé, dokonce i ze stříbrného nádobí jedli také proto, aby se bránili proti nákazám. Ale stříbro ve formě nanočástic svou antibakteriální aktivitou dalece překonává tyto svého druhu primitivní metody boje proti patogenním mikroorganismům.

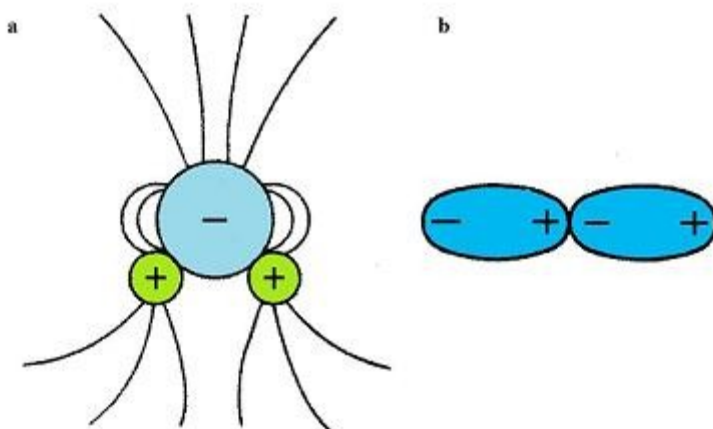
V oblasti nanotechnologií se vyvíjí i další materiály, které by se daly použít v běžném životě lidí. Takové materiály se objevují např. v oblasti stavebnictví, kde se využívají ochranné nátěry z fotokatalytických nanočástic oxidu titaničitého, dále v lékařství, kde by např. magnetické nanočástice umožnily transport účinné látky či antibiotika přímo do konkrétního místa postižení, a ne jak je to doposud do celého organismu. Dále se nanotechnologie objevují v oblasti elektrotechnické, kde umožňují vyrobit menší a výkonnější součástky. V této oblasti se jeví jako vhodný kandidát mimo jiné materiály oxid zirkoničitý, konkrétně jeho nanočástice, protože je to polovodič s řadou zajímavých vlastností. Je to navíc termicky i chemicky stabilní materiál, který nevykazuje fotokatalytickou aktivitu jako oxid titaničitý, což je pro mnohé aplikace velmi důležité. Díky tomu je vhodný i pro ochranné nátěry proti korozi.

Z uvedených důvodů se cílem mojí bakalářské práce stala řízená příprava nanočástic oxidu zirkoničitého se zaměřením na ovlivnění velikosti nanočástic změnou fyzikálně chemických podmínek při syntéze.

II. Teoretická část

2.1. Koloidní soustavy

Do koloidních soustav patří soustavy, které obsahují částice s alespoň jedním rozměrem v oblasti nanometrů. To je přibližně velikost částic od 1 nanometru do 1 mikrometru.[1] Koloidní soustavy obsahují tedy částice o již zmíněných rozměrech. Tyto částice můžeme nazývat disperzní fáze a ta je rozptýlená v disperzním prostředí. Koloidní soustavy můžeme rozdělit podle interakcí mezi disperzní fází a disperzním prostředím na lyofobní a lyofilní, v případě vody jako disperzního prostředí na hydrofobní a hydrofilní. Koloidní soustavy mohou vznikat díky stabilizaci, protože vzhledem k poměru plochy a objemu jsou často nestálé (nadbytek povrchové energie). Pokud je soustava hydrofobní, tak částice je možno stabilizovat elektrostaticky adsorpcí vhodných iontů na povrchu částic. Hydrofobní částice tvoří mnohé anorganické materiály, např. kovy. Soustavy hydrofilní jsou stabilní díky přitažlivým interakcím mezi molekulami vody a polárními funkčními skupinami na povrchu částic. Tato interakce je umožněna díky polarizaci vazby v molekule vody a s tím související existencí dipólového momentu molekuly vody. Molekuly vody se „natočí“ k částicím tím pólem, který je opačně nabitý než částice. [2]



Obrázek č. 1: Dipól v molekule vody: [a) elektrické pole v okolí molekuly vody b) orientace molekul vody] [3]

V souvislosti s výše uvedeným dělením koloidních systémů můžeme definovat typické vlastnosti příslušných soustav:

1. Hydrofobní koloidní disperze nejsou termodynamicky stabilní kvůli jejich velké volné povrchové energii. Jsou také ireverzibilní, nejdou lehce po agregaci zpětně dispergovat.

2. Hydrofilní koloidy, nejčastěji pravé roztoky makromolekulárních materiálů, jsou termodynamicky stabilní a vratné ve smyslu, že je lze snadno po odseparování ze soustavy znovu rozdispergovat.

3. Asociativní koloidy, které jsou tvořeny micelami povrchově aktivních látek jsou termodynamicky stabilní a tvoří samostatnou skupinu koloidních soustav.

Jedna z hlavních vlastností koloidních soustav je, že mají velký povrch ve srovnání s jejich objemem. [1] Na rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím se utváří fázové rozhraní, jehož charakter vede k výše uvedenému dělení koloidů. [4] Kvůli tomu, že koloidní soustavy mají velký poměr molekul na povrchu oproti molekulám v objemu, musí se často stabilizovat přidáním látky, která tento problém vyrovná. Pro zvýšení stability můžou být použity ionty (například Ca^{2+} , nebo PO_4^{3-}), které díky adsorpci zvyšují náboj koloidních částic a tím i jejich elektrostatické odpuzování.

Koloidní systém můžeme dělit také na monodisperzní a polydisperzní. Monodisperzní systém je takový, kde mají všechny částice stejnou velikost. Většina koloidních systémů je však polydisperzní, to znamená, že částice mají různé velikosti. [1] Koloidní systémy můžeme dělit i na základě skupenství částic a prostředí, ve kterém jsou rozptýleny.[4]

Tabulka č. 1: Dělení koloidně disperzních soustav podle skupenství

Disperzní prostředí	Typ disperze	Skupenství disperzního podílu		
		plynné	kapalné	tuhé
plynné	koloidní	-	aerosol	aerosol
	hrubá	-	mlha	dým
kapalné	koloidní	pěna	emulze	lyosol
	hrubá	pěna	emulze	suspenze
tuhé	koloidní	tuhá pěna	tuhé emulze	tuhé soly
	hrubá	tuhá pěna	tuhé emulze	tuhé směsi

2.2. Způsoby přípravy koloidních částic

Jednou z nejjednodušších metod přípravy koloidních částic je mletí – rozptýlení makroskopického materiálu na částice koloidních rozměrů – dispergace. Pomletím však vzniká velmi polydisperzní a nedefinovatelný systém. To bývá provedeno v mlýnku ale i pomocí ultrasonických zařízení. Druhý, principiálně odlišný způsob přípravy nanočástic, představují kondenzační metody. Tyto metody vycházejí z homogenních systémů, ze kterých koloidní částice „vysrážíme“. To můžeme udělat fyzikálně např. změnou rozpouštědla, chlazením, či chemicky např. hydrolýzou, redukcí a dalšími chemickými reakcemi.[1]

2.3. Nanočástice

Jsou to struktury o velikosti od 1 do 100 nanometrů. Nanočástice kovů mají odlišné vlastnosti než kovy samotné. Mají především jiné optické vlastnosti (většinou jinou barvu), ale také nižší bod varu, větší povrch, jinou mechanickou pevnost nebo magnetické vlastnosti.[5]

Nanočástice byly použity dokonce už ve 4–5 stol. př.n.l. Šlo o nanočástice zlata a byly použity hlavně pro dekorativní účely (rubínové sklo). Do doby asi kolem 4 století n.l. se datují tzv. Lykurgovy poháry, které mají obdobné složení jako dnešní sklo. [6] Jde o specifický druh skla, jedná se o tzv. dichroické sklo. [5]. Navíc, ale obsahují nanokrystaly zlata a stříbra, díky kterým mají specifické optické vlastnosti. Na odraženém (denním světle) se jeví zelené, ale když umístíme zdroj světla do pohárů jeví se jako červené. Způsob, jakým v této době mohly být tyto poháry připravené, není znám. [6]



Obrázek č. 2: Lykurgovy poháry [6]

Prakticky první vědecký popis nanomateriálů (koloidů) se datuje do roku 1857, kdy M. Faraday připravil koloidní zlato redukcí roztoku tetrachlorozlatitanu. Název koloid byl poprvé použit ale až v roce 1861 T. Grahamem. [6]

První opravdový průkopník nanotechnologií byl až Richard Philips Feynman, který v roce 1959 přednesl přednášku o budoucích možnostech materiálů s rozměry řádu nanometrů. Ve své přednášce ale uvedl název mikrotechnologie. Termín nanotechnologie poprvé použil v roce 1974 japonský fyzik N. Taniguchi. Tímto termínem označil přístroj, který dokázal měřit a vyrábět komponenty o velikosti nanometrů. V 80. letech 20. století byl objeven skenovací tunelový mikroskop a mikroskop atomárních sil. Ty byly použity k pozorování a k manipulaci s atomy a molekulami. Postupně bylo možné vytvářet struktury s přesností na nanometry. Byly vyrobeny čipy s velikostí struktur na úrovni 100 nm a také byly použity jiné nanostruktury v medicíně. To jsou vlastní základy nového vědního odvětví - nanotechnologie. Je to vědní obor, který zasahuje do rozsáhlého oblasti výzkumu přípravy, charakterizace a využití nanomateriálů. [7]

U nanočástic pozorujeme vlastnosti obdobné koloidním částicím – mají např. různou absorpci záření v závislosti na jejich velikosti. Nanočástice podléhají sedimentaci vlivem gravitační síly. Při sedimentaci se největší částice dostanou nejniž ke dnu a menší mohou zůstat rovnoměrně rozprostřené v objemu soustavy. Působení gravitační síly je ale u nanočástic malé a sedimentace probíhá pomalu. Pomocí odstředivé síly se tento proces značně urychlí, protože odstředivá síla je značně větší než síla gravitační. Ultracentrifugace se využívá k separaci nanočástic. [4]

Nanočástice mají velký povrch oproti makroskopickým objektům. Při porovnání makroskopického objektu o určité délce hrany a objektu, který budeme pomyslně dělit na menší částičky, aby měly rozměr v nanometrech, dojde k nárůstu plochy povrchu. Tento povrch může být poměrově až 10^6 x větší než povrch u původního objektu. [8]

Nanočástice můžeme dělit podle tvaru na korpuskulární, vrstvené nebo lineární. Jejich tvary mohou být složité, ale lze je aproximovat a přiřadit k následujícím jednodušším geometrickým útvarům: rotační elipsoid, tyčinky, disky nebo náhodné klubko. [1]

2.3.1. Oxid zirkoničitý a jeho nanočástice

Oxid zirkoničitý se v přírodě vyskytuje jako minerál pod anglickým názvem Baddeleyite. [9] Oxid zirkoničitý má vysokou mechanickou pevnost, je žáruvzdorný a chemicky stálý, také je odolný vůči bázím. Díky těmto vlastnostem je možné ho použít jako chemickou ochranu pro materiály z nerezové oceli.

Oxid zirkoničitý se vyskytuje ve třech krystalových modifikacích v závislosti na teplotě. Při teplotě do 1100 °C je to monoklinická struktura. V teplotním rozmezí od 1100 do 2370 °C je to uspořádání tetragonální a nad teplotu 2370 °C je to kubická struktura. [10] Po ochlazení daných struktur se uspořádání změní vždy na takovou, která je stabilní při dané teplotě. Kvůli těmto strukturním změnám dochází k objemovým změnám ZrO_2 . To zapříčiňuje tvoření trhlin, a znemožňuje použití ZrO_2 v aplikacích, kdy přichází v úvahu velké změny teplot. [10]

Pro specifické použití a vlastnosti je možné tetragonální a kubické uspořádání stabilizovat i při běžné teplotě přidáním stabilizátorů jako Y_2O_3 , MgO , CaO .

Další možností je redukce v zrnech nebo redukce částic do nanorozměrů. [11] Nanokrystalický oxid zirkoničitý je vhodný izolant nebo polovodič. Jeho zakázaný pás je relativně široký, jeho velikost může být až 5 eV, to záleží na způsobu přípravy. Má velkou zápornou hodnotu vodivostního pásu (-1 V). [12], [13]

Oxid zirkoničitý má mimo již zmíněné, také další vlastnosti, které z něho dělají atraktivní materiál pro celou řádku aplikací. Jsou to tyto: velká odolnost k transformaci, chemická a mikrobiální odolnost, odolnost vůči korozi a chemická stabilita. Vysoká kapacita výměny iontů a redoxní aktivita ze ZrO_2 dělají vhodný materiál pro využití v katalýze. ZrO_2 je důležité dielektrikum, které se použije jako izolátor v tranzistorech, které budou mít velikost nanometrů. Je vhodný pro použití v bateriích. Plně stabilizované nanočástice oxidu zirkoničitého jsou vhodné pro vysoko teplotní konverzní systémy, díky jejich velké schopnosti přenášet kyslíkový iont a dlouhodobé stabilitě. [14]

Výčet vlastností oxidu zirkoničitého tímto nekončí, jeho nanočástice mají vysokou iontovou vodivost, také má nízkou tepelnou vodivost při vysoké teplotě s poměrně vysokým koeficientem tepelné roztažnosti a má dobrou tepelnou stabilitu. [14]

Využití těchto jeho vlastností je velké, jedná se hlavně o využití v přípravě hustých keramických materiálů, k výrobě senzorů, kondenzátorů, k antikorozním nátěrům a k nátěrům pro tepelnou izolaci nebo jako pevný elektrolyt v palivových článcích. [1] Oxid zirkoničitý může být také použit jako kyslíkový senzor, jako optická zrcadla a filtry, do nanoelektronických zařízení, jako keramický biomateriál, jako termoluminiscenční UV dozimetr. Oxid zirkoničitý je polovodič, avšak při zvýšené teplotě má tendenci růstu vodivosti. [15]

2.3.2. Příprava nanočástic oxidu zirkoničitého

Fáze a struktura nanočástic oxidu zirkoničitého závisí na způsobu přípravy. Jedním z nejběžnějších způsobů pro přípravu nanočástic oxidu zirkoničitého je srážecí metoda. Další běžné způsoby přípravy jsou sol-gelová metoda, metoda přípravy pomocí spalování, ultrasonifikační metoda, hydrotermální metoda a hydrotermální metoda použitá s mikrovlnami. Mikrovlnná metoda se stala jednou z nejdůležitějších. Tato metoda je rychlá, stačí opravdu velmi krátký časový úsek k dokončení reakce, také k jejímu průběhu není potřeba velké množství energie. Mikrovlnná metoda upřednostňuje kinetiku reakce, zatímco ostatní běžné metody upřednostňují spíše termodynamiku reakce. Bylo zjištěno, že mikrovlnné spalování vede k nejrychlejší syntéze nanočástic oxidů. Tato metoda je ideální a v případě oxidu zirkoničitého vede k přípravě nanočástic o velké čistotě a kontrolované velikosti a morfologii. [9]

Další metody k přípravě nanočástic může být kondenzace v inertním plynu, solvotermální metoda, pyrolýza. [12]

Nanočástice oxidu zirkoničitého lze připravit pomocí přímé elektrochemické anodizace. Hydrotermální metoda je jedna z nejvíce používaných metod k syntéze nanočástic oxidů kovů včetně ZrO_2 . Tato hydrotermální metoda má mnoho výhod a to, že vysoce homogenní krystalický produkt může být získán za celkem nízké teploty (pod $150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Tato metoda umožňuje snížení aglomerace částic mezi sebou, úzkou velikostní distribuci částic, fázovou homogenitu, rovnoměrné složení, vysoká čistota produktu a řízená morfologie produktu. [15]

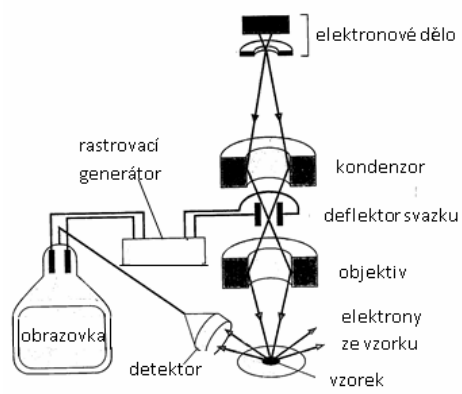
2.4. Transmisní elektronový mikroskop

Elektronová mikroskopie, zejména v provedení transmisním je poměrně dlouho známá metoda (objev v roce 1931). Ovšem v posledních dvou desetiletích byl zaznamenán obrovský pokrok v rozlišení díky tomu, že byly zdokonaleny elektromagnetické čočky, které byly do té doby tím největším omezením, které snižovalo rozlišení elektronových mikroskopů v historii. V dnešní době už můžeme pomocí elektronové mikroskopie pozorovat i jednotlivé atomy.

V transmisní elektronové mikroskopii je tenká vrstva vzorku ozářena elektronovým paprskem o jednotné proudové hustotě. Elektrony jsou emitovány z elektronové trysky tepelně iontovou emisí z wolframové katody. Dále je v TEM dvouřadový kondenzátorový systém čoček, který umožňuje velkou variaci možností pro osvětlení. Tento systém je umístěn před vzorkem. Poté elektrony projdou vzorkem a jejich svazek je poslán přes tři nebo čtyři řady systému čoček na fluorescenční stínítko nebo CCD zobrazovací prvek. Celý tento proces je prováděn ve vakuu. [16]



Obrázek č. 3: Transmisní elektronový mikroskop [17]



Obrázek č. 4: Proud elektronů ve transmisním elektronovém mikroskopu (TEM) [18]

III. Experimentální část

Experimentální část je věnovaná studiu ovlivnění velikosti připravovaných nanočástic oxidu zirkoničitého změnou podmínek (koncentrační poměry, rychlost dávkování, teplota kalcinace) při syntéze.

2.1. Použité chemikálie

V tabulce jsou uvedeny chemikálie, které byly použity k syntéze nanočástic oxidu zirkoničitého. Jsou zde uvedeny i molekulové hmotnosti, výrobce a čistota látek, které byly použity.

Tabulka č. 2: Použité chemikálie

Chemikálie	Molekulová hmotnost (g/mol)	Výrobce	Čistota
amoniak	17,03	Sigma-Aldrich	28-30 % wt.
Oktahydrát chloridu-oxidu zirkoničitého	322,25	Sigma-Aldrich	99,5 %

2.2. Použité přístroje

NE-1600 Six Channel Programmable Syringe Pump

NE-1600Six Channel Programmable Syringe Pump je automatická pumpa, která má 6 míst pro stříkačky. Má 41 programů, mezi ně patří rychlost pumpování podle objemu stříkačky, která je vložena do dávkovače. [19]



Obrázek č. 5: Automatická pumpa NE-1600 Six Channel Programmable Syringe

Míchačka magnetická bez ohřevu HEIDOLPH MR Hei-Mix S

Míchačka HEIDOLPH MR Hei-Mix S je jednoduché míchací zařízení, které má vysoký výkon. [20]



Obrázek č. 6: Automatická míchačka HEIDOLPH MR Hei-Mix S

Eppendorf® Centrifuge 5702

Eppendorf® Centrifuge 5702 je centrifuga s menší rychlostí. Je kompaktní, takže se vejde do každé laboratoře. Má až 6 možností rotorů s celkovým objemem 400 ml. Rotor dosahuje otáček 4.400 rpm, což odpovídá 3000x násobku g (tíhové zrychlení Země). [21]



Obrázek č. 7: centrifuga Eppendorf® Centrifuge 5702

Transmisní elektronový mikroskop JEOL 2010F

JEOL 2010F je multiúčelový transmisní elektronový mikroskop, slouží ke sledování objektů v nanorozměrech s rozlišením 0,2 nm. [22]



Obrázek č. 8: TEM JEOL 2010F [22]

HITACHI SU 6600

HITACHI SU 6600 je skenovací elektronový mikroskop s vysokým rozlišením. [23]



Obrázek č.9: SEM HITACHI SU 6600 [23]

2.3. Aparatura

Použitá aparatura k syntéze gelu ZrO_2 byla sestavena z NE-1600Six Channel Programmable Syringe Pump, osazené plastovými injekčními stříkačkami o objemu 250 ml (pro roztoky $ZrOCl_2$ a amoniaku). Stříkačky byly propojeny plastovými hadičkami s reakční nádobkou umístěnou na elektromagnetické míchačce.

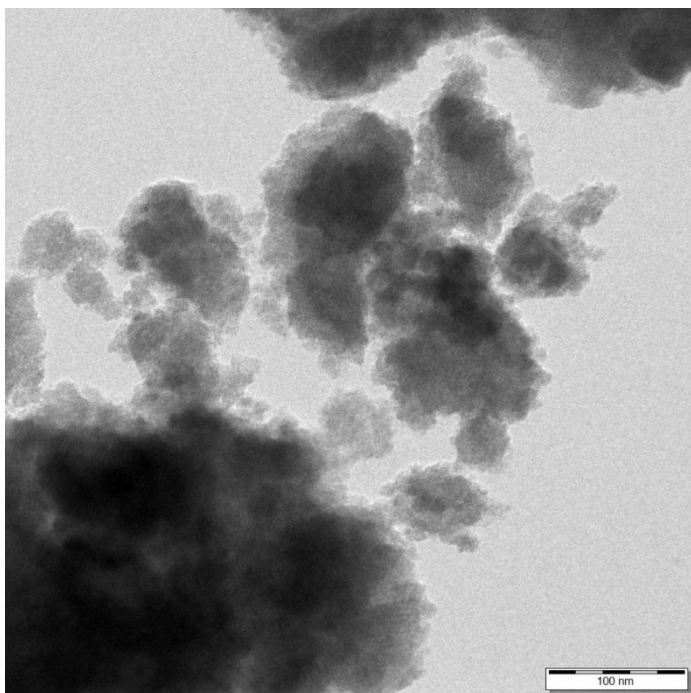


Obrázek č. 10: Aparatura pro přikapávání za konstantní rychlosti.

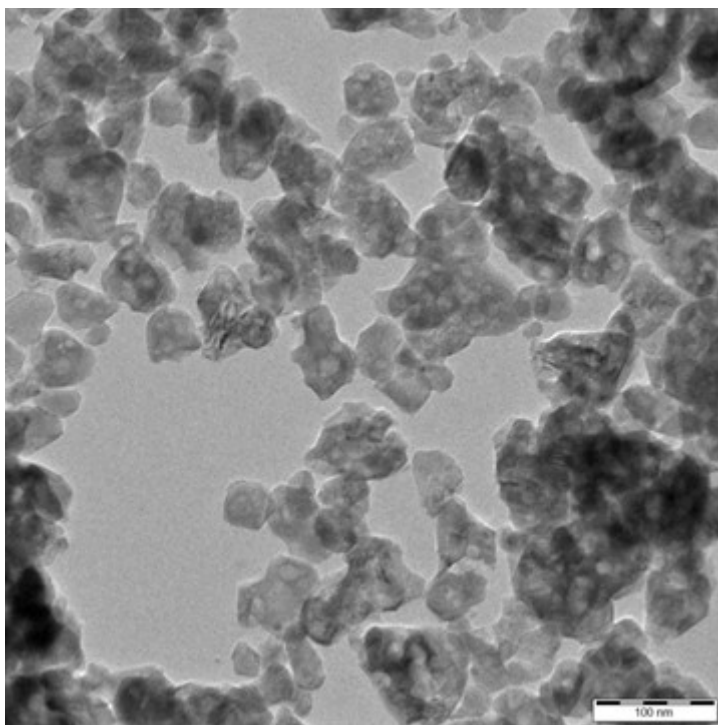
2.4. Příprava ZrO_2 - první verze syntézy

Nejdříve jsem si připravil vodné roztoky NH_3 o koncentraci 0,4 mol/l (10 ml NH_3 v 50 ml odměrné baňce) a $ZrOCl_2$ o koncentraci 0,2 mol/l (3,223 g do 50 ml odměrné baňky). Poté jsem do 2 stříkaček o velikosti 250 ml dal připravené roztoky NH_3 a $ZrOCl_2$. Stříkačky jsem umístil na automatickou pumpu a nechal jsem roztok NH_3 postupně přikapávat do roztoku $ZrOCl_2$. Rychlost přikapávání byla 1ml/min. Koloid v Erlenmeyerově baňce jsem nechal míchat automatickou míchačkou. V rámci prvního pokusu jsem přikapával oba roztoky do prázdné baňky. Již od začátku reakce začala vznikat bílá sraženina hydratovaného ZrO_2 . Až byly oba roztoky ze stříkaček nadávkovány do Erlenmeyerovy baňky, tak jsem vzniklý koloid nechal přibližně dalších 30 minut míchat. Poté jsem vzniklou disperzi dekantoval a vzniklou sraženinu, která

utvořila gel, jsem nechal na centrifuze oddělit od zbylého roztoku. Gel jsem vysušil v sušárně při 50 °C. Dále byl vysušený produkt kalcinován při 500 °C a analyzován elektronovou mikroskopií (vzorek před kalcinací a po kalcinaci)

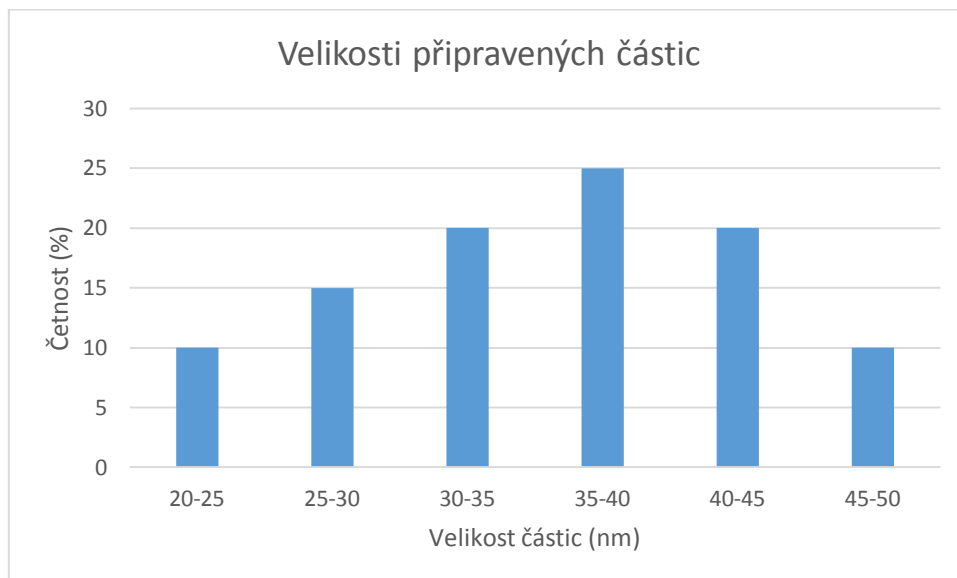


Obrázek č. 11 ZrO₂ po hydrolyze.



Obrázek č. 12: ZrO₂ po kalcinaci při 500° C.

Velikosti připravených nanočástic byly změřeny v grafickém programu inkscape a jsou vyneseny v následujícím grafu.



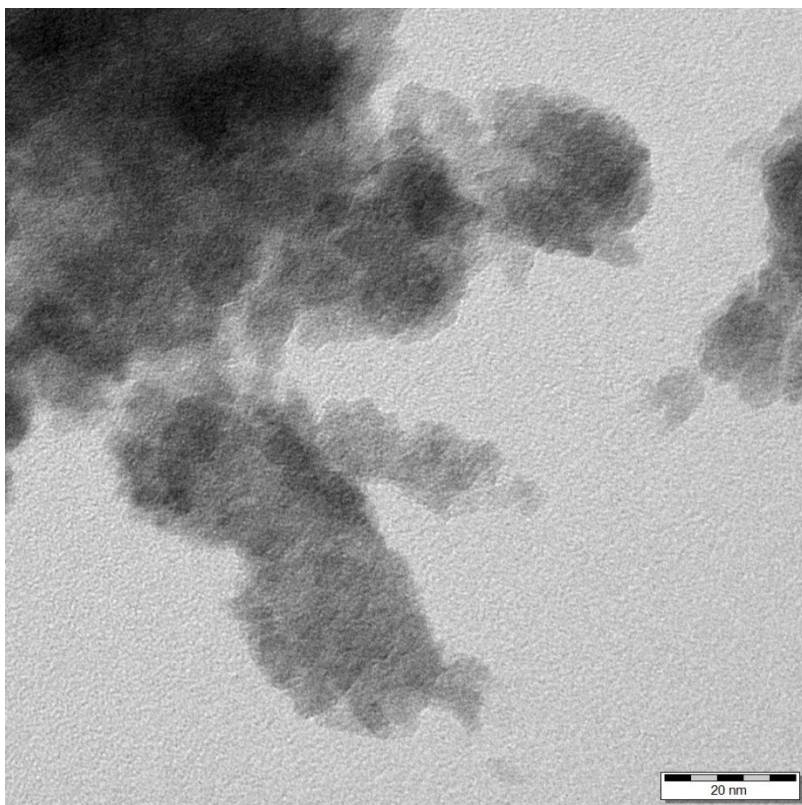
Obrázek č 13: Graf velikostního zastoupení částic ze změřených částic na obrázku č. 12

Jak můžeme vidět na obrázku č. 11 před kalcinací vzniklé nanočástice hydratovaného ZrO_2 mají malý rozměr na úrovni jednotek nm. Po kalcinaci se jejich velikost zvyšuje na průměrnou hodnotu 35,5 nm. se směrodatnou odchylkou 7,59. Z toho vyplývá, že kalcinace je důležitá pro výslednou velikosti nanočástic ZrO_2 . Na obrázku č 13 lze vidět, že největší četnost zastoupení byla při velikostech 35-40 nm (25%)

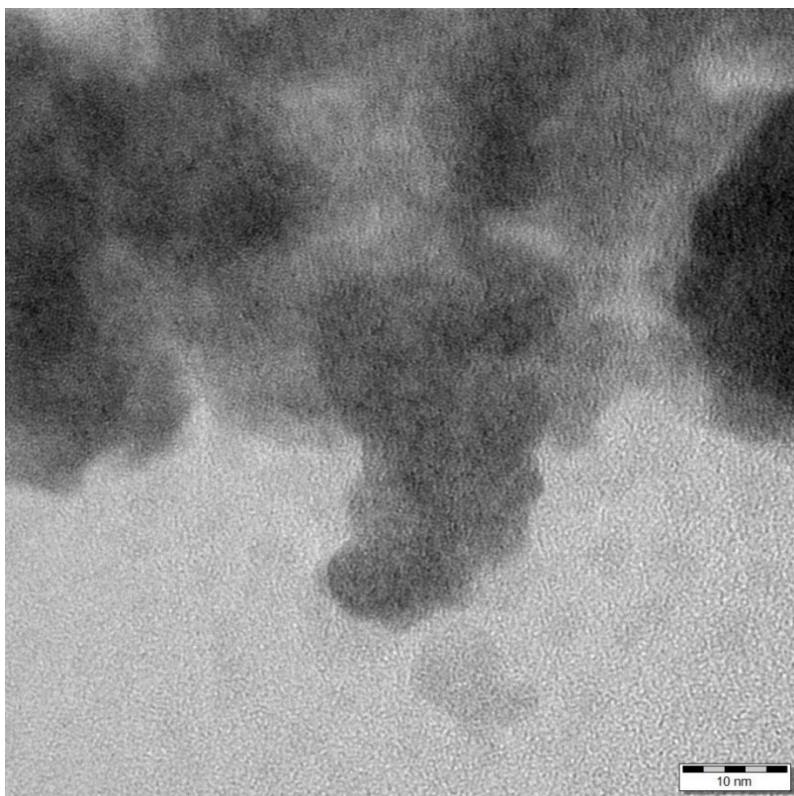
2.1. Ovlivnění velikosti nano ZrO_2 při různé koncentraci

Další postup byl obdobný postupu dle bodu 2.4., jen jsem do Erlenmeyerovy baňky přilil postupně před začátkem dávkování 5, 10, 20, 50 a 100 ml destilované vody. Tímto způsobem se ovlivní koncentrace reaktantů na počátku reakce a tím i výsledná velikost částic.

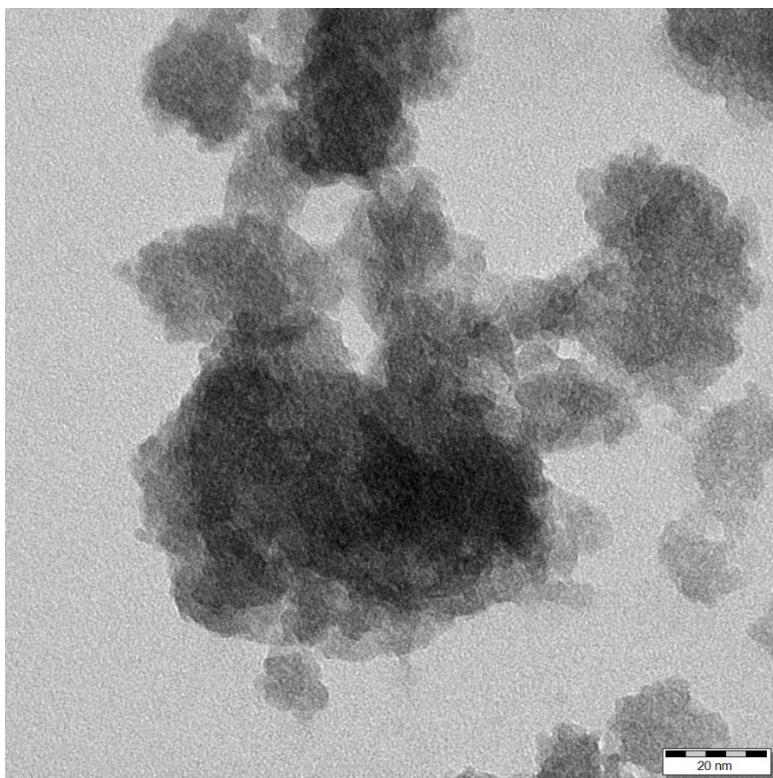
Obrázky ukazují připravené nanočástice před kalcinací.



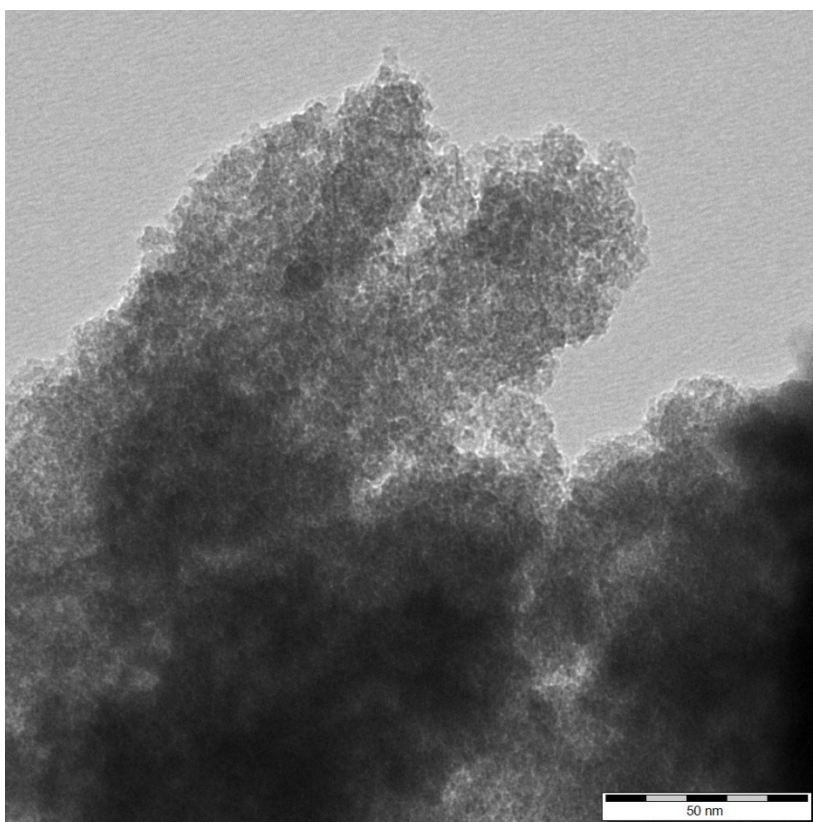
Obrázek č. 14: Nanočástice připravené při počátečním přidavku 5ml vody v baňce.



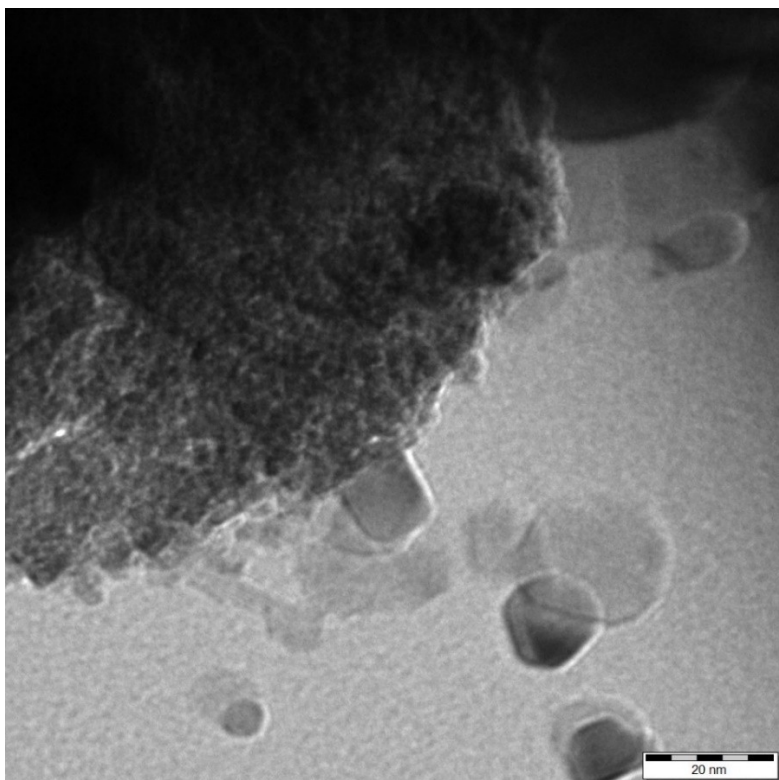
Obrázek č. 15: Nanočástice připravené při počátečním přidavku 10 ml vody v baňce.



Obrázek č. 16: Nanočástice připravené při počátečním přidavku 20 ml vody v baňce.

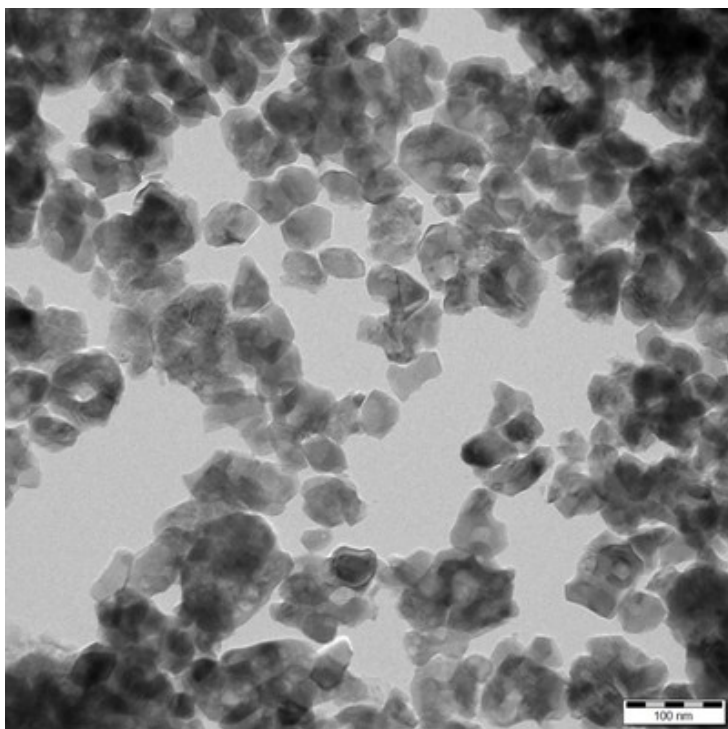


Obrázek č.17: Nanočástice připravené při počátečním přidavku 50 ml vody v baňce.

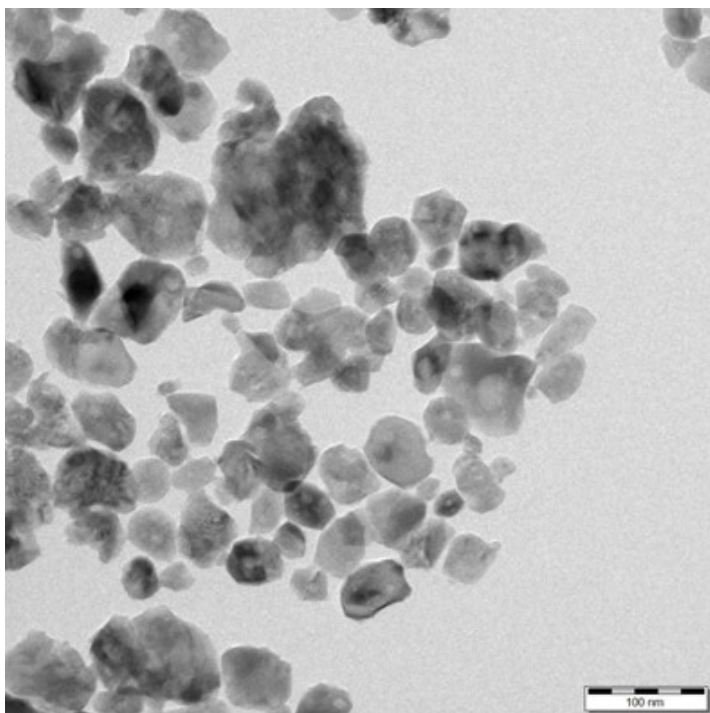


Obrázek č. 18: Nanočástice připravené při počátečním přidavku 100 ml vody v baňce.

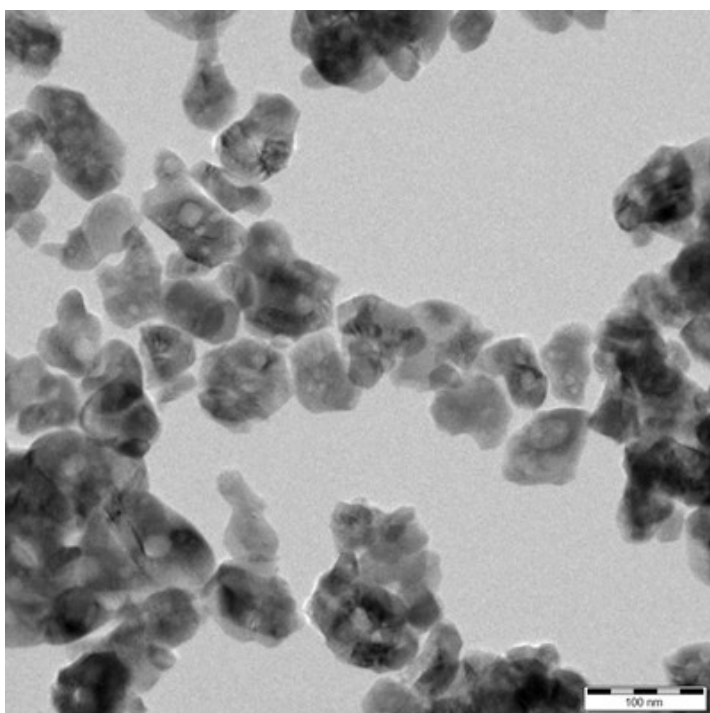
Obrázky ZrO_2 po kalcinaci.



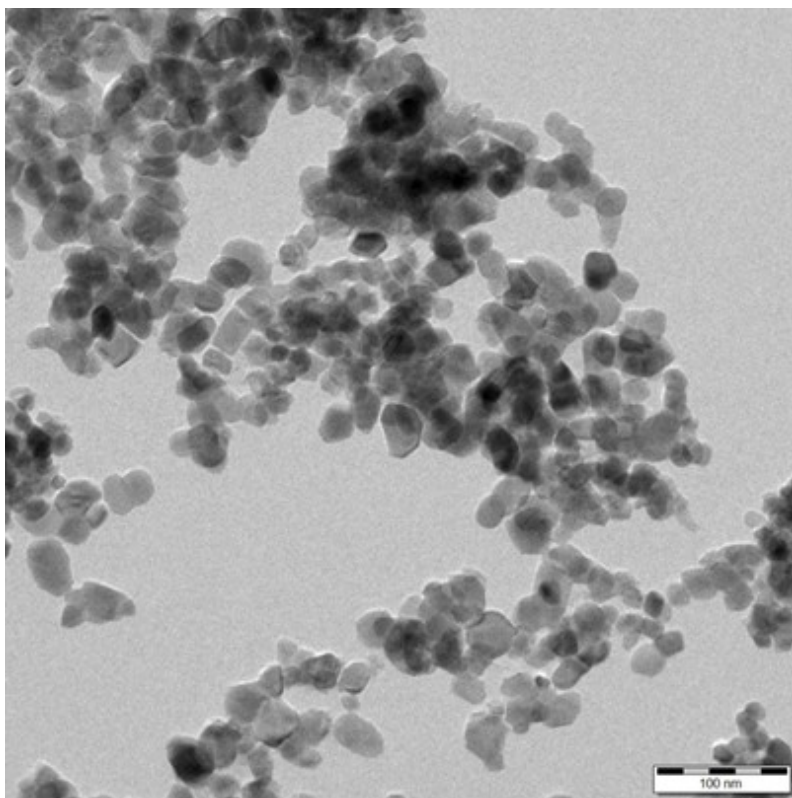
Obrázek č. 19: Nanočástice připravené při počátečním přidavku 5 ml vody v baňce po kalcinaci při 500 C.



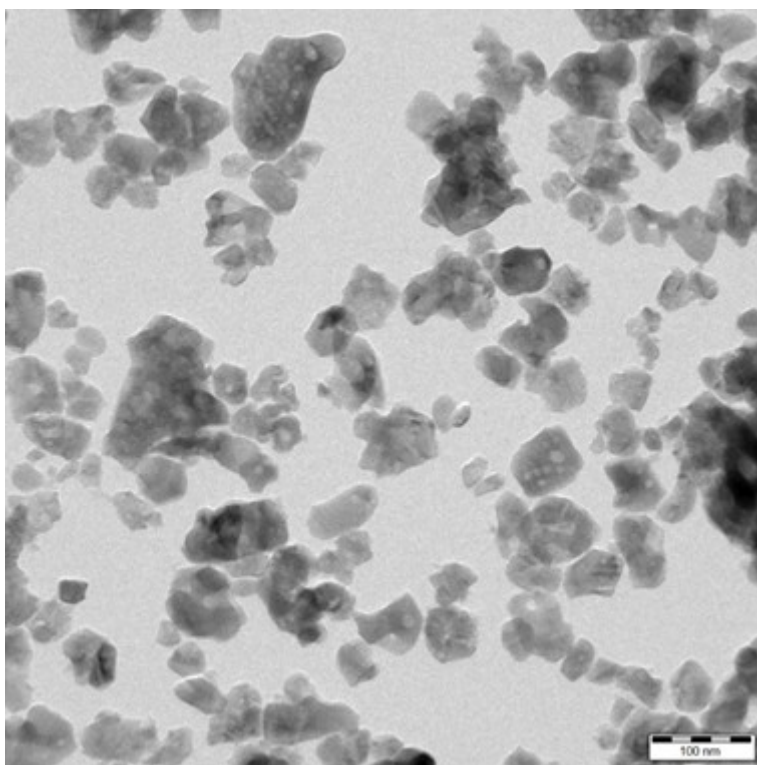
Obrázek č. 20: Nanočástice připravené při počátečním přidavku 10 ml vody v baňce po kalcinaci při 500 °C.



Obrázek č. 21: Nanočástice připravené při počátečním přidavku 20 ml vody v baňce po kalcinaci při 500 °C.

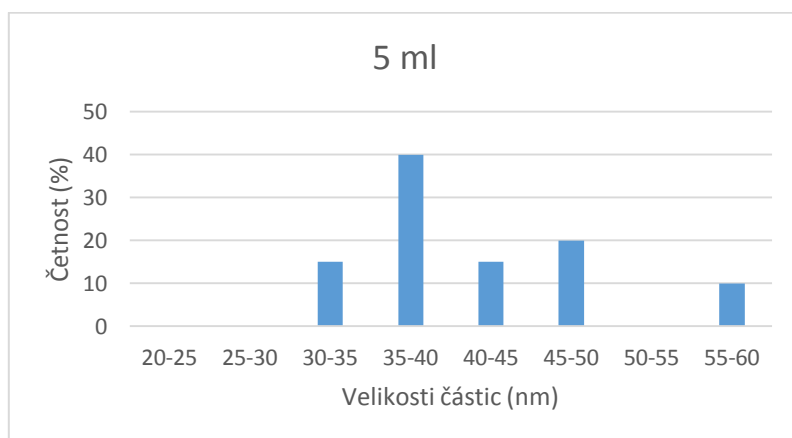


Obrázek č. 22: Nanočástice připravené při počátečním přídávku 50 ml vody v baňce po kalcinaci při 500 °C.

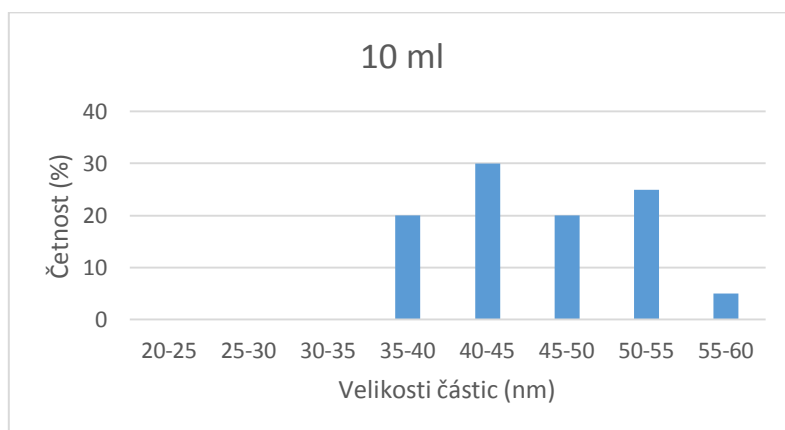


Obrázek č. 23: Nanočástice připravené při počátečním přídávku 100 ml vody v baňce po kalcinaci při 500 °C.

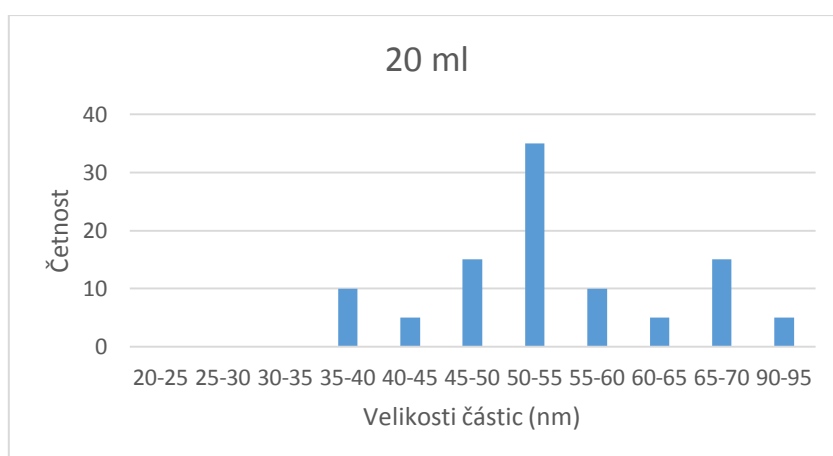
Grafy ukazují velikostní zastoupení připravených nanočástic ZrO_2 po kalcinaci.



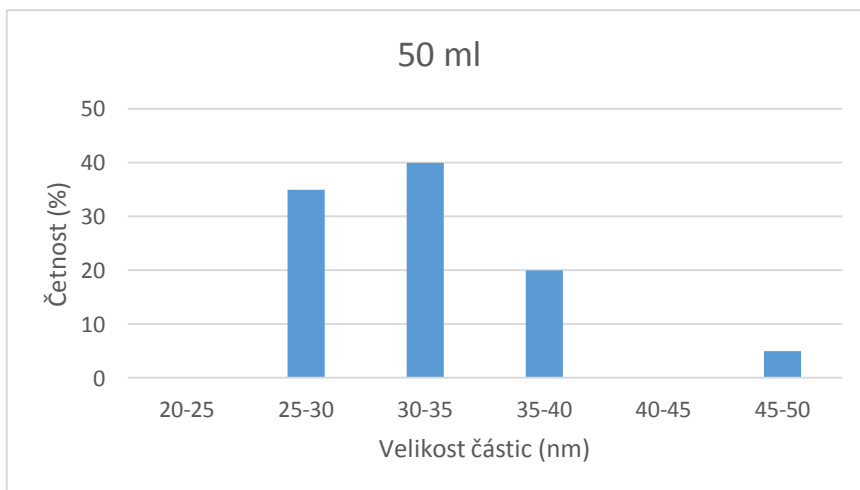
Obrázek č. 24: Graf zastoupení velikostí nanočástic připravených při počátečním přídavku 5 ml v baňce



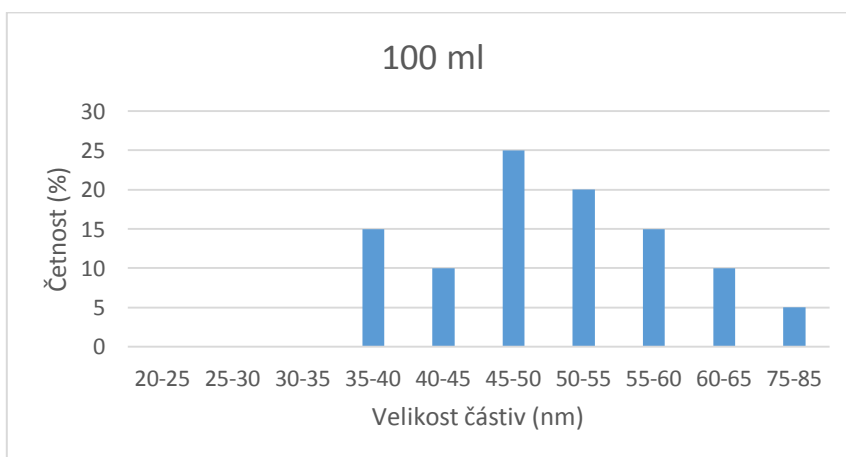
Obrázek č. 25: Graf zastoupení velikostí nanočástic připravených při počátečním přídavku 10 ml v baňce



Obrázek č. 26: Graf zastoupení velikostí nanočástic připravených při počátečním přídavku 20 ml v baňce



Obrázek č. 27: Graf zastoupení velikostí nanočástic připravených při počátečním přídavku 50 ml v baňce



Obrázek č. 28: Graf zastoupení velikostí nanočástic připravených při počátečním přídavku 100 ml v baňce

Podle TEM snímků lze rozpoznat, že velikost mírně roste při zředěnějších výchozích koncentracích reaktantů až po přídavek 50 ml vody. Tento předposlední testovaný přídavek se projevil zmenšením velikosti připravených nanočástic, ale při 100 ml se velikost opět zvětšila. Ovšem zůstal platný trend, že po kalcinaci se velikost vždy zvětší.

Při počátečním přídavku 5 ml byla průměrná velikost nanočástic 41,3 nm a směrodatná odchylka 6,55. Z grafu na obrázku č 24 lze vidět, že největší četnost částic byla při rozměrech části od 35-40 nm (40%). Pro počáteční přídavek 10 ml byla průměrná velikost nanočástic 45,2 a směrodatná odchylka 5,88. Z obrázku č. 25 lze vidět, že

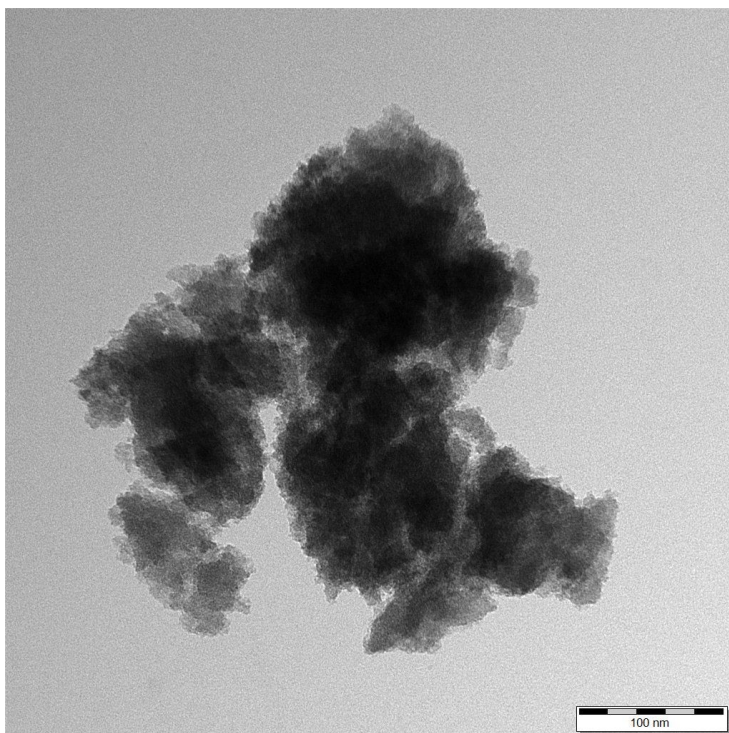
největší četnost částic je 40-45 nm (30%). Když jsem jako počáteční přídavek měl 20 ml vody, pak byla průměrná velikost připravených částic 54,1 nm a směrodatná odchylka 11,43. Na obrázku č. 26 lze vidět, že největší četnost velikosti je při rozsahu 50-55 nm (35%). Při počátečním přídavku 50 ml nastal pokles ve velikosti nanočástic, jak už bylo řečeno a průměrná velikost byla 33,0 nm se směrodatnou odchylkou 5,42. Na obrázku č. 27 lze vidět, že největší distribuce částic byla při rozsahu 30-35 nm (40%). Při počátečním přídavku 100 ml v baňce došlo opět k zvětšení a průměrná velikost byla 51,5 nm s odchylkou 9,67. Na obrázku č 28 lze vidět, že největší četnost částic je při rozsahu 40-45 a to 25%.

2.2. Ovlivnění velikosti nanočástic různou rychlostí přikapávání

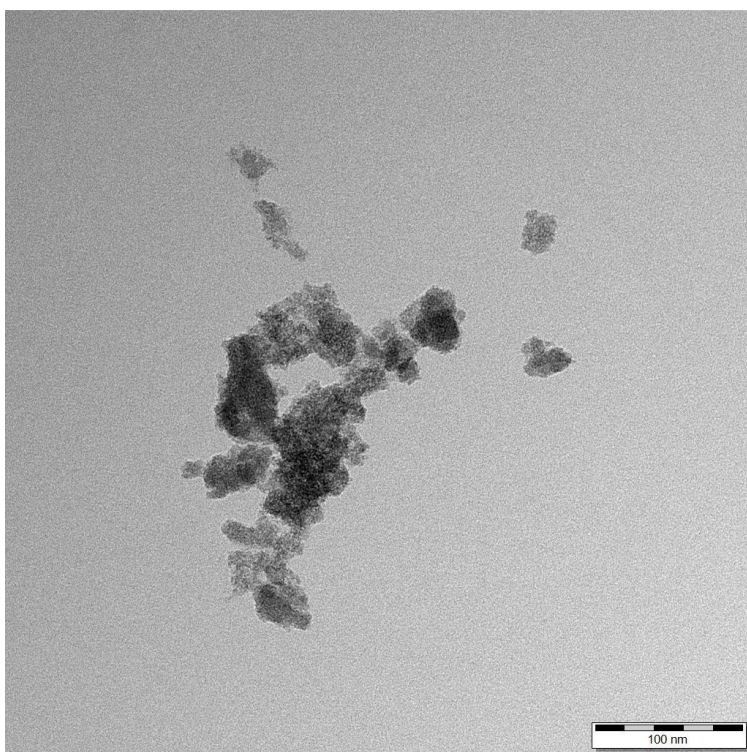
2.2.1. Přikapávání NH_3 do ZrOCl_2

Jako další postup jsem zvolil různou rychlost přikapávání roztoku NH_3 do ZrOCl_2 . Roztok ZrOCl_2 byl na počátku reakce nadávkován přímo do Erlenmeyerovy baňky a NH_3 byl dávkován postupně ze stříkačky. Přikapávání jsem prováděl při rychlostech 1ml/min, 0,5 ml/min a 0,25 ml/min. Erlenmeyerovu baňku jsem uzavřel zátkou, aby nedocházelo k velkému úniku NH_3 z reakční směsi. V zátce byla díra pro trubičku, kde se přikapával roztok NH_3 .

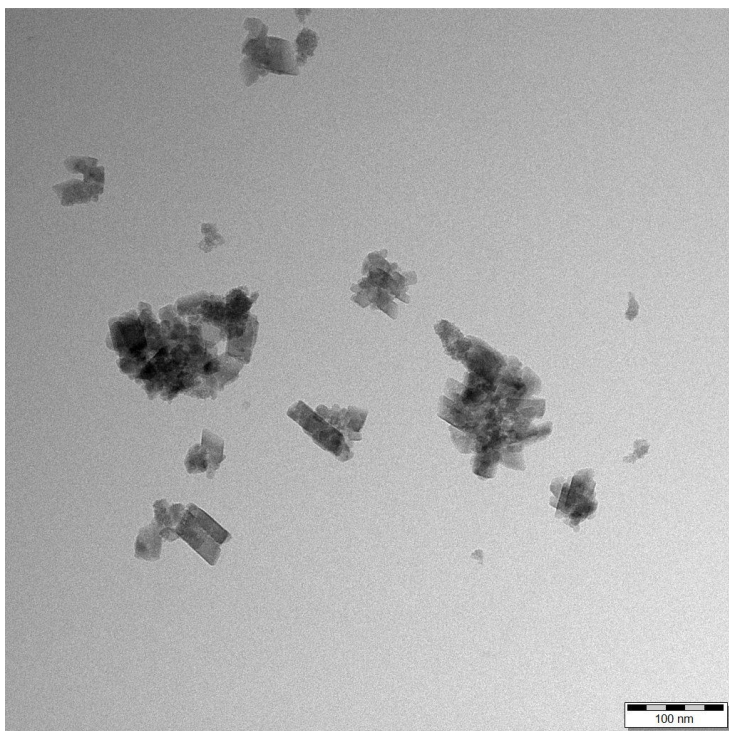
Na obrázcích je vidět ZrO_2 před kalcinací.



Obrázek č. 29: ZrO_2 před kalcinací (1ml/min) rozlišení na obrázku je 100 nm

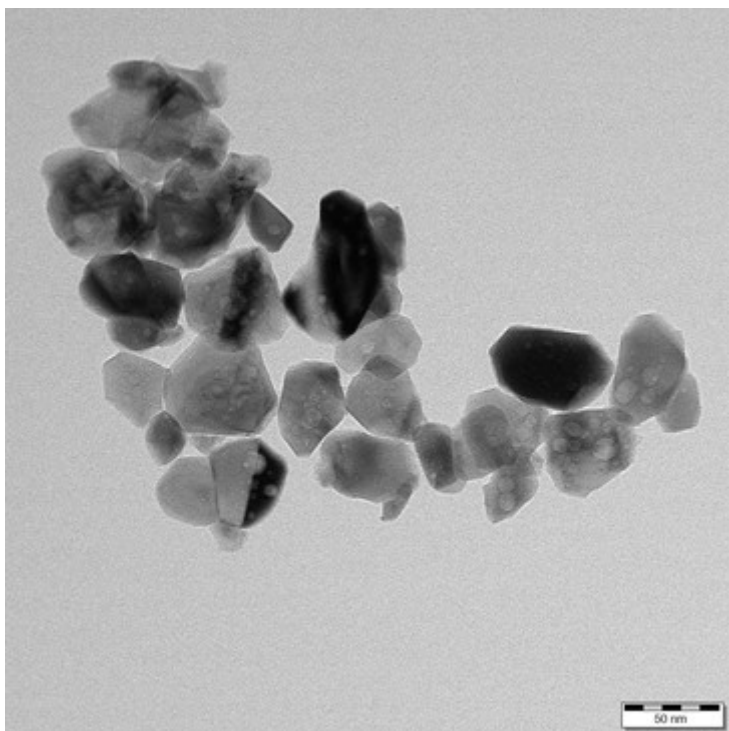


Obrázek č. 30: ZrO_2 před kalcinací (0,5ml/min)

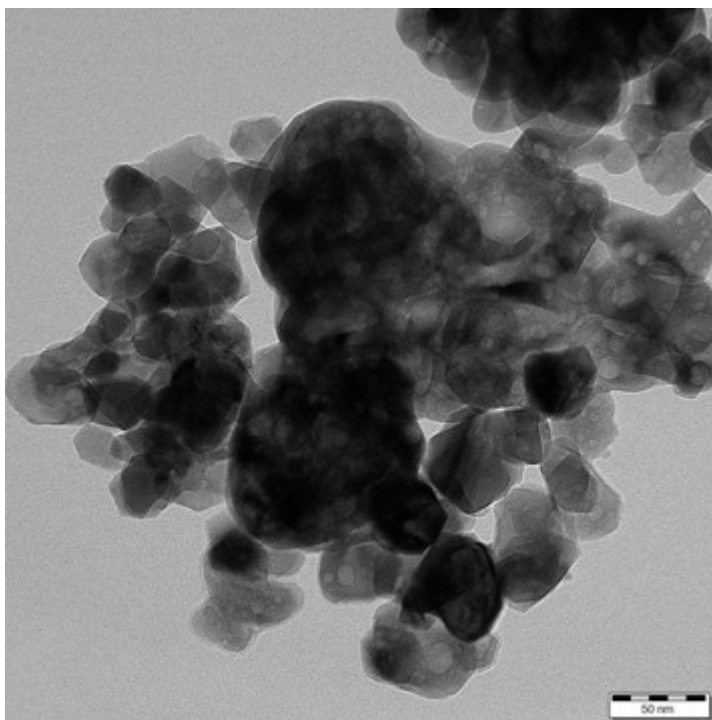


Obrázek č. 31: ZrO_2 před kalcinací (0,25ml/min).

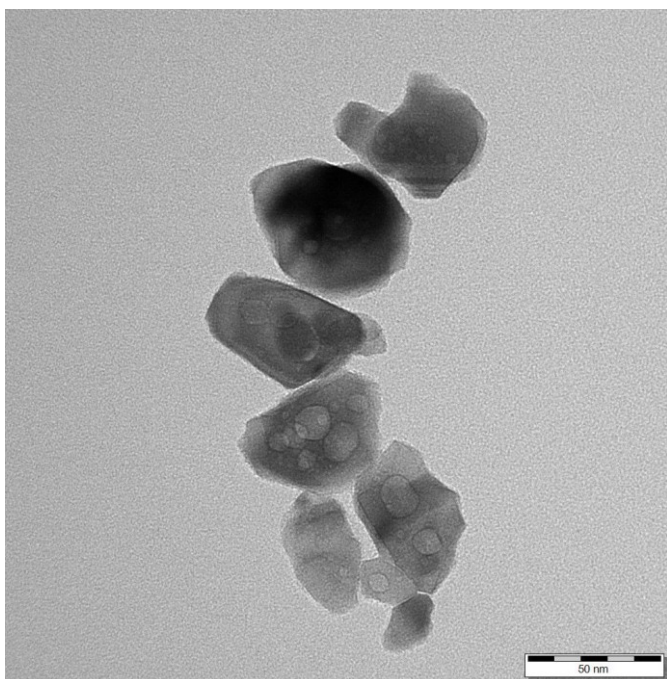
Jak můžeme vidět na obrázcích, tak velikost částic se zvětšuje při klesající rychlosti přikapávání. Následující obrázky ukazují opět struktury připravené při proměnlivé rychlosti přikapávání po kalcinaci při 500 °C.



Obrázek č. 32: ZrO_2 po kalcinaci (1 ml/min)



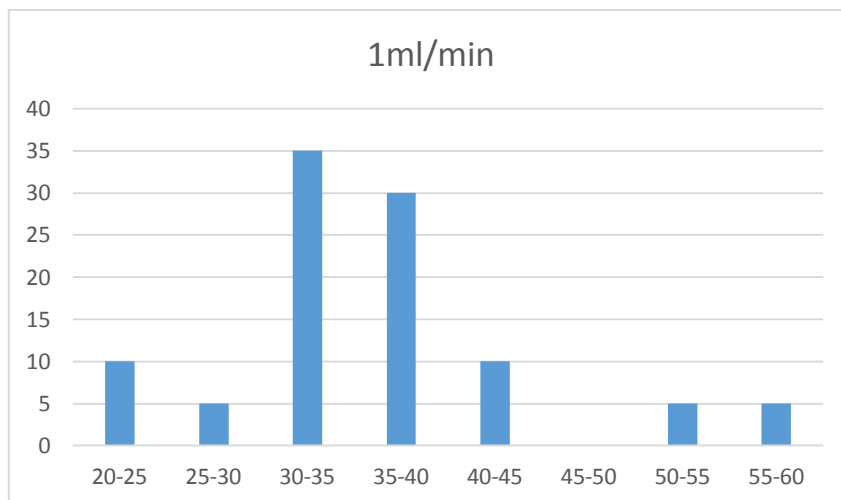
Obrázek č. 33: ZrO_2 po kalcinaci (0,5 ml/min)



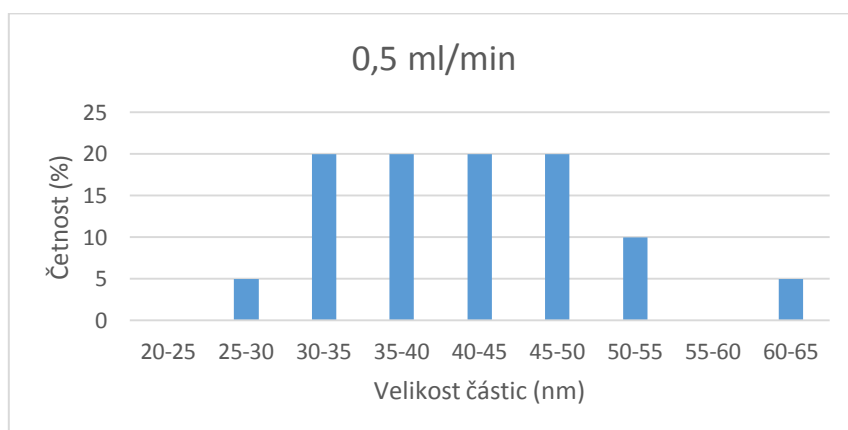
Obrázek č. 34: ZrO_2 po kalcinaci (0,25 ml/min)

Trend, který byl vidět u snímků před kalcinací platí i u snímků po kalcinaci. Velikost připravených nanočástice ZrO_2 se s pomalejší rychlostí přikapávání zvětšuje. Postupně tak roste od 36,4 nm pro rychlost přikapávání 1 ml/min až po 44,4 nm pro rychlost 0,25 ml/min.

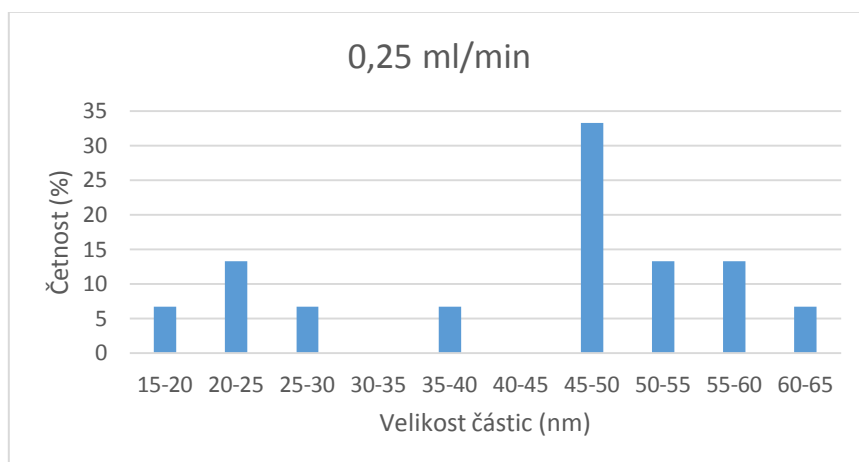
Hodnoty zjištěných velikostí částic z elektronmikroskopických snímků jsou vyneseny v následujících grafech ve formě distribuce velikostí nanočástic.



Obrázek č. 35: Graf distribuce velikostí pro ZrO_2 po kalcinaci (1 ml/min)



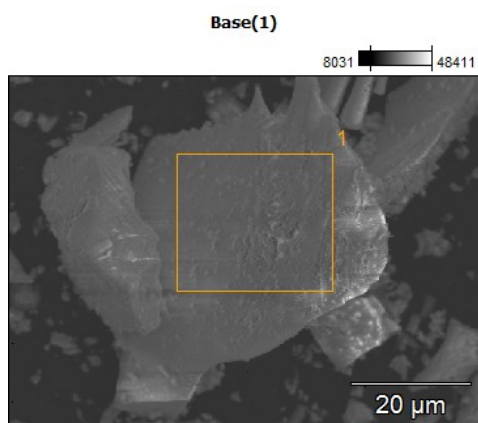
Obrázek č. 36: Graf distribuce velikostí pro ZrO_2 po kalcinaci (0,5 ml/min)



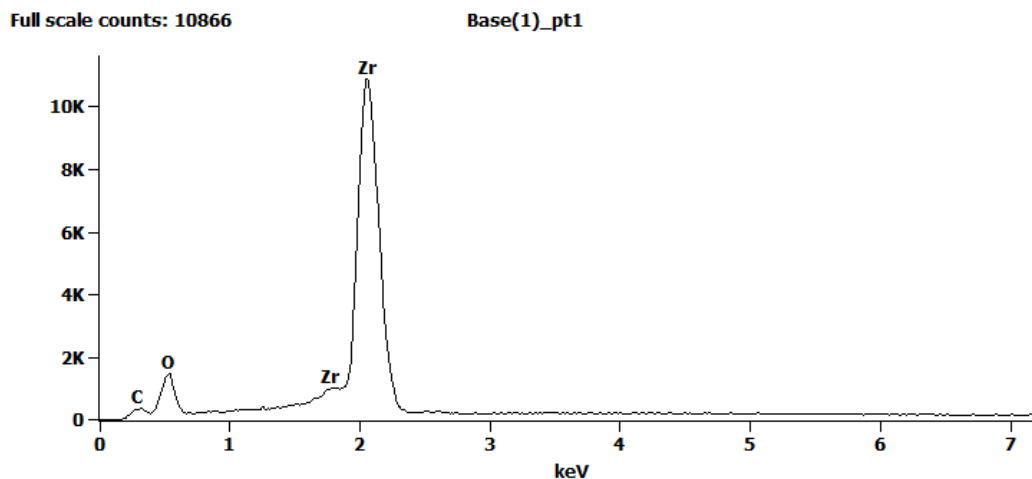
Obrázek č. 37: Graf distribuce velikostí pro ZrO_2 po kalcinaci (0,25 ml/min)

Průměrná velikost připravených částic při rychlosti přikapávání 1ml/min je 36,4 nm a směrodatná odchylka 8,47. Z grafu na obrázku č. 35 můžeme vidět, že největší četnost velikostí částic je při rozsahu 30-35 nm (35%). Pro rychlost 0,5 ml/min byla průměrná velikost částic 41,5 nm s odchylkou 8,09. Na obrázku č. 36 lze vidět, že největší četnosti dosahují částice o velikosti 30-50 nm (20%). Jde o velice polydisperzní systém. Pro rychlost 0,25 bylo průměrná velikost 44,4 nm a odchylka 14,01. Na obrázku č. 36 lze vidět, že největší zastoupení mají částice o velikosti 45-50 nm (30%).

Pro nanočástice připravené výše uvedenou metodou byla provedena na SEM i EDS analýza, která potvrdila, že sledované nanočástice jsou skutečně oxid zirkoničitý.



Obrázek č. 38: ZrO₂ po kalcinaci (1 ml/min), snímek analyzovaný metodou EDS

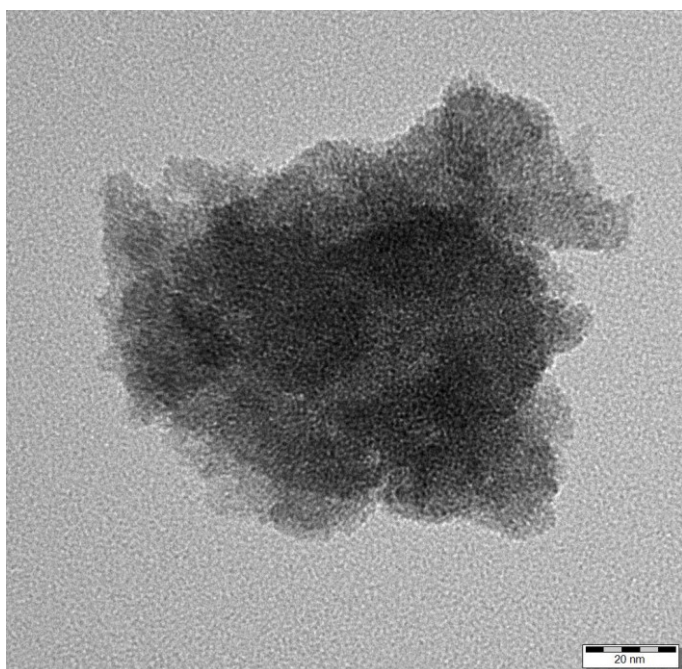


Obrázek č. 39: Graf z daty z EDS (ZrO_2 po upečení (1 ml/min))

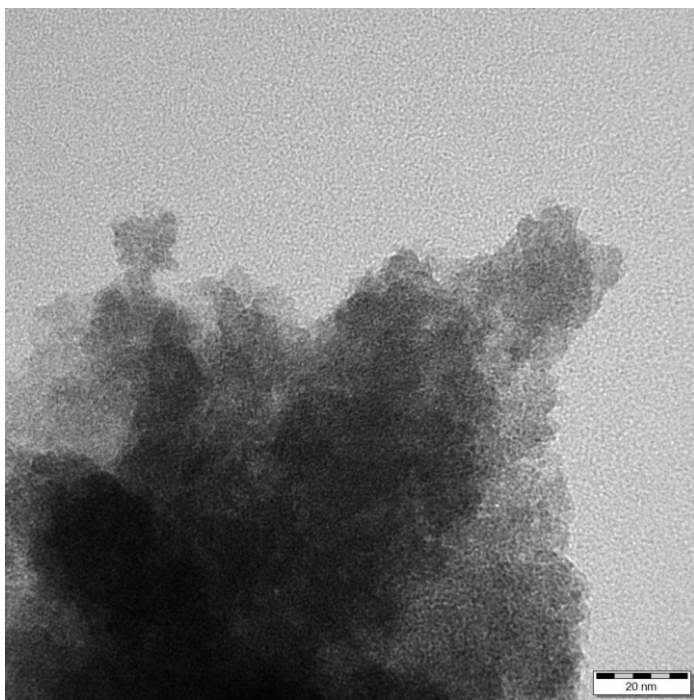
Jak můžeme vidět na EDS spektru (Obr. 33), tak částice obsahují Zr a O. Na záznamu je vidět i C, ten se objevil proto, že mikroskopická síťka je pokryta vrstvou uhlíku.

2.2.2. Přikapávání ZrOCl_2 do NH_3

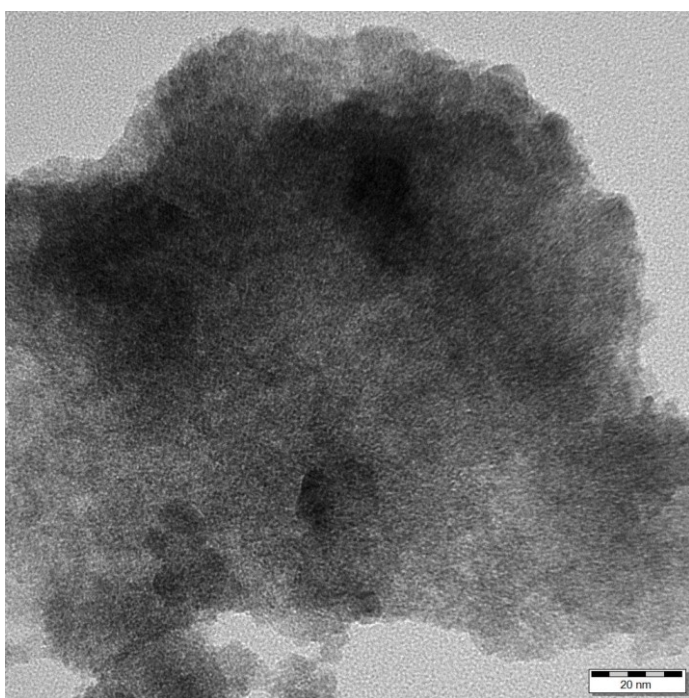
Jako další modifikaci postupu, jsem vyměnil roztoky v baňce a v injekční stříkačce. To znamená, že v Erlenmeyerově baňce byl přímo nadávkován roztok NH_3 a pomocí dávkovače byl přidáván roztok ZrOCl_2 . A opět byly použity různé rychlosti dávkování (1; 0,5 a 0,25 ml/min). Na obrázcích č 40 až 45 jsou zachycené připravené nanočástice.



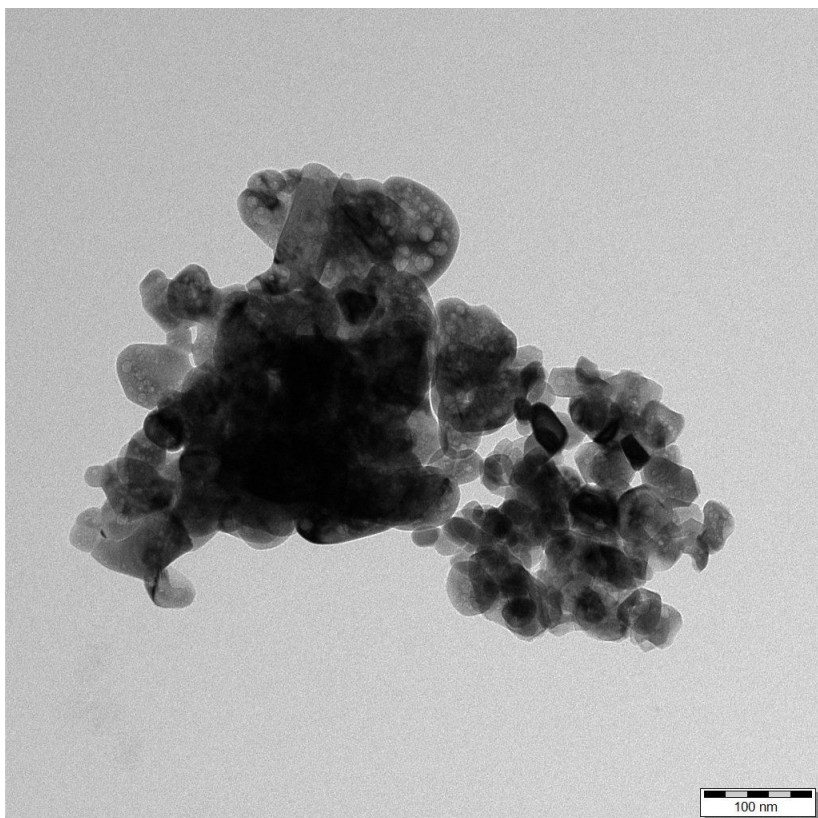
Obrázek č. 40: ZrO_2 před kalcinací (1 ml/min)



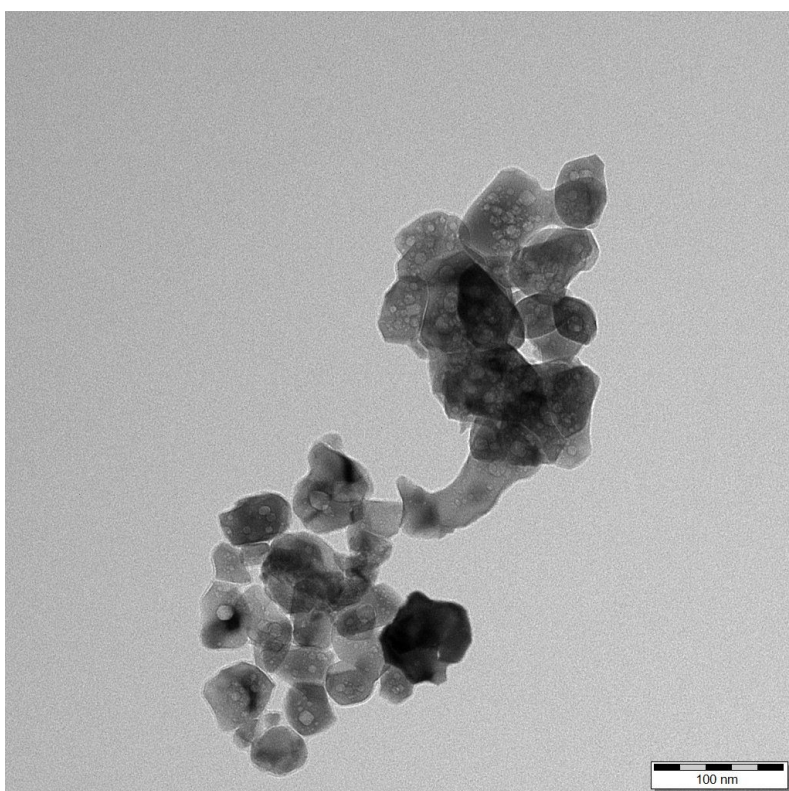
Obrázek č. 41: ZrO₂ před kalcinací (0,5 ml/min)



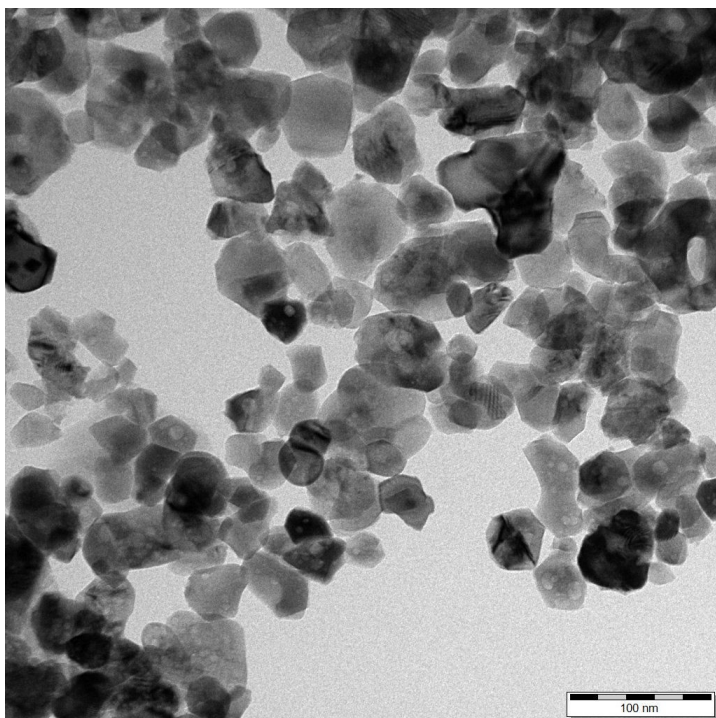
Obrázek č. 42: ZrO₂ před kalcinací (0,25 ml/min)



Obrázek č. 43: ZrO₂ po kalcinaci (1 ml/min)

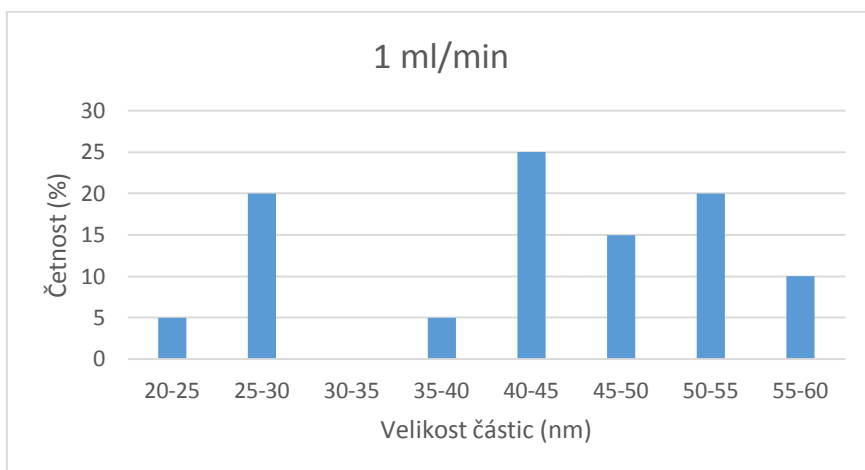


Obrázek č. 44: ZrO₂ po kalcinaci (0,5 ml/min)

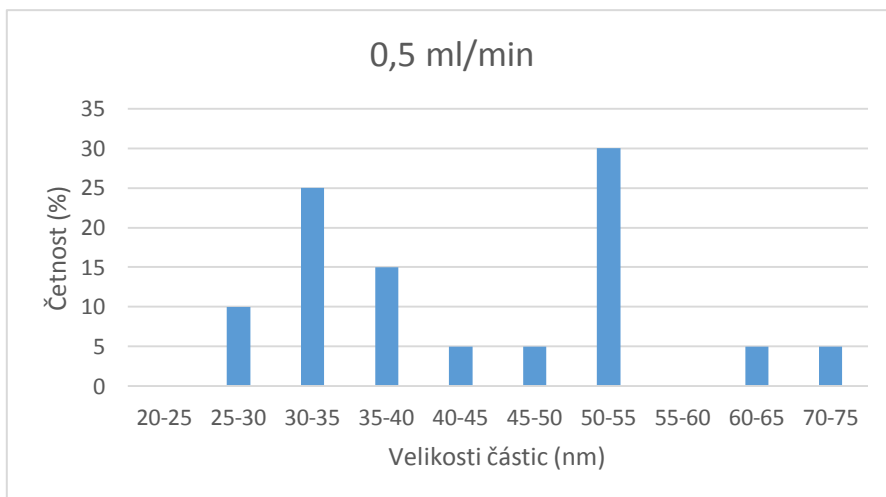


Obrázek č. 45: ZrO₂ po kalcinaci (0,25 ml/min)

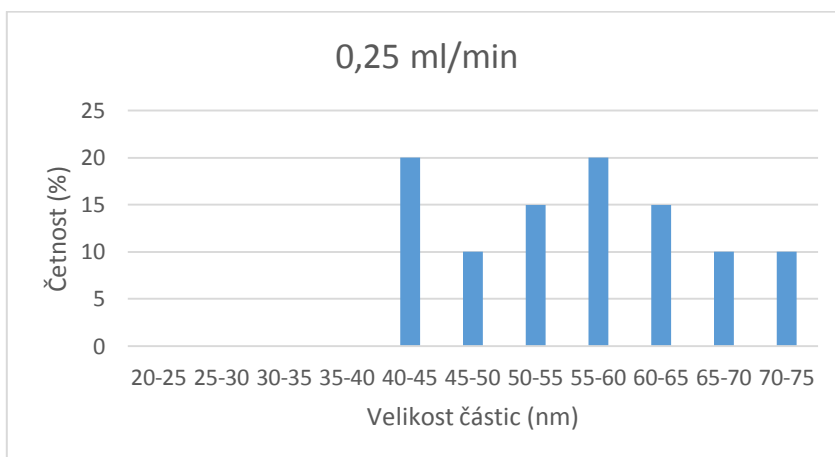
Na následující grafech jsou uvedeny velikostní distribuce pro připravené částice po kalcinaci při 500 °C.



Obrázek č. 46: Graf distribuce velikostí pro ZrO₂ po kalcinaci (1 ml/min)



Obrázek č. 47: Graf distribuce velikostí pro ZrO₂ po kalcinaci (0,5 ml/min)



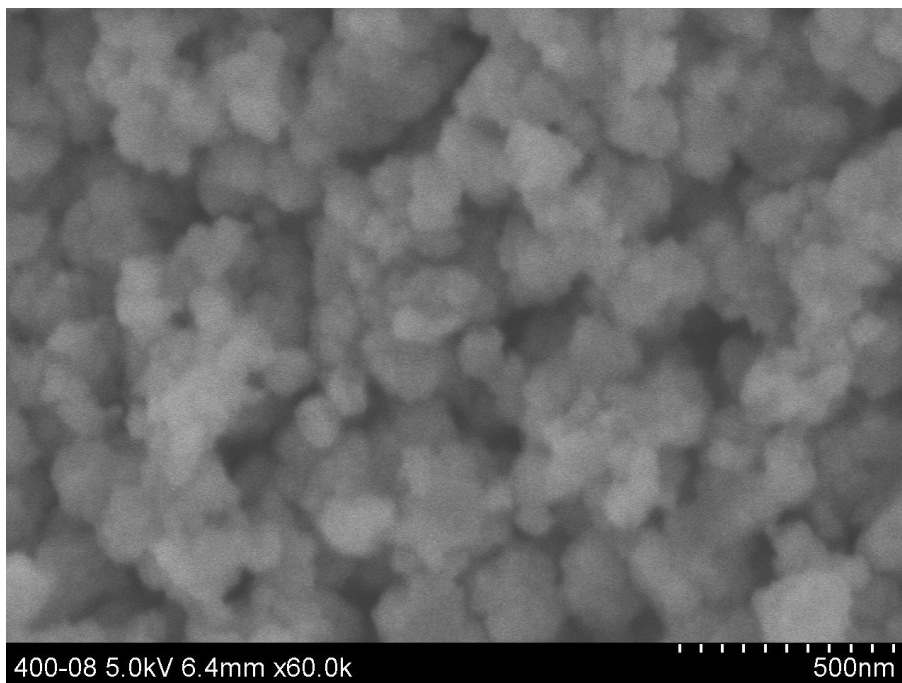
Obrázek č. 48: Graf distribuce velikostí pro ZrO₂ po kalcinaci (0,25 ml/min)

Částice připravené tímto postupem dosahovaly průměrné velikosti pro rychlost 1 ml/min 42,2 nm s relativní odchylkou 10,61. Na obrázku č. 46 lze vidět, že částice s největším zastoupením jsou o velikosti 45-50 nm (25%). Pro rychlost 0,5 ml/min byla průměrná velikost nanočástic 43,0 nm a odchylka byla 12,32. Na obrázku č. 47 lze vidět, že největší četnost mají částice o velikosti 50-55 nm (30%). Pro rychlost 0,25 byl průměr velikostí 56,0 nm s odchylkou 8,96. Na obrázku č. 48 lze vidět, že nejvíce zastoupené jsou částice o velikosti 40-45 nm a 50-55 nm (20%). Velikost nanočástic připravených tímto postupem je o něco větší než v první variantě tohoto postupu.

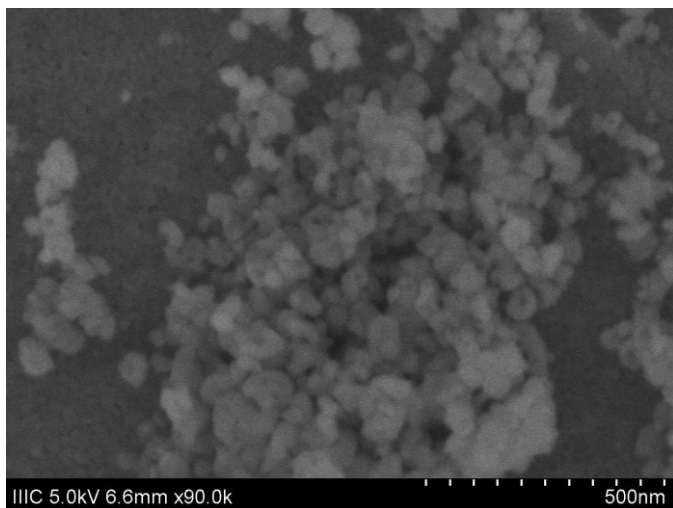
2.3. Vliv teploty kalcinace na velikost částic ZrO₂

Závěrečný pokus byl zaměřen na ověření vlivu teploty kalcinace na výslednou velikost připravených nanočástic ZrO₂. Hydratovaný oxid zirkoničitý byl připraven

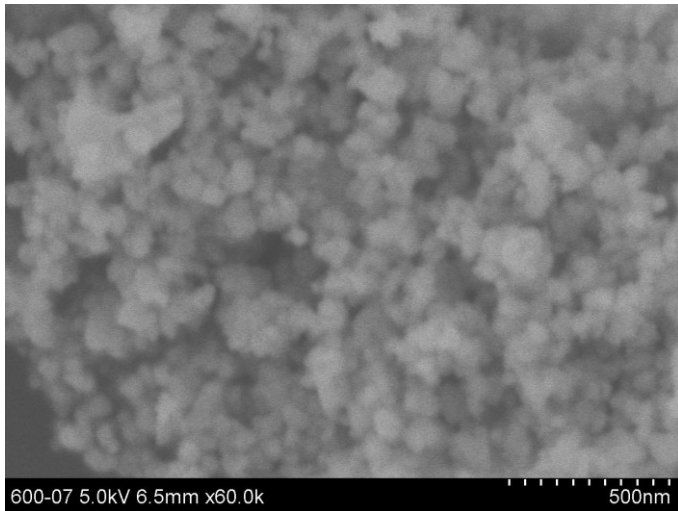
přikapáváním roztoku NH_3 do roztoku ZrOCl_2 v Erlenmayerově baňce rychlostí 0,25ml/min. Vzorky připraveného hydratovaného oxidu zirkoničitého pak byly podrobeny různé teplotě kalcinace (400 °C, 600 °C a 700 °C). Kalcinace pro 500 °C byly provedena již v předchozích pokusech.



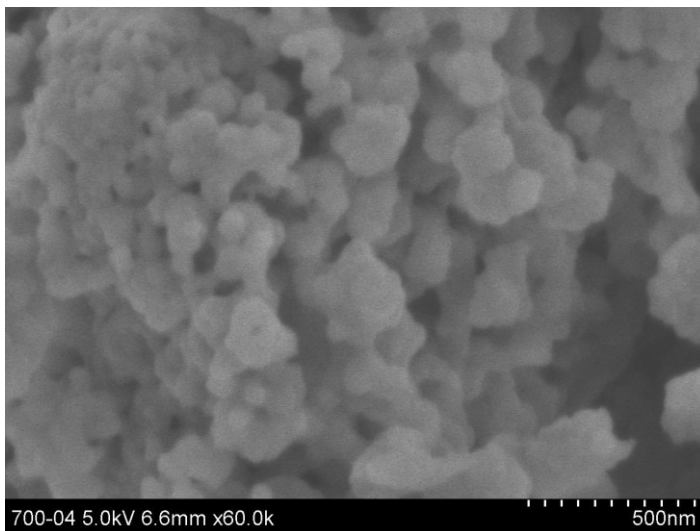
Obrázek č. 49: Nanočástice ZrO_2 kalcinované při 400 °C



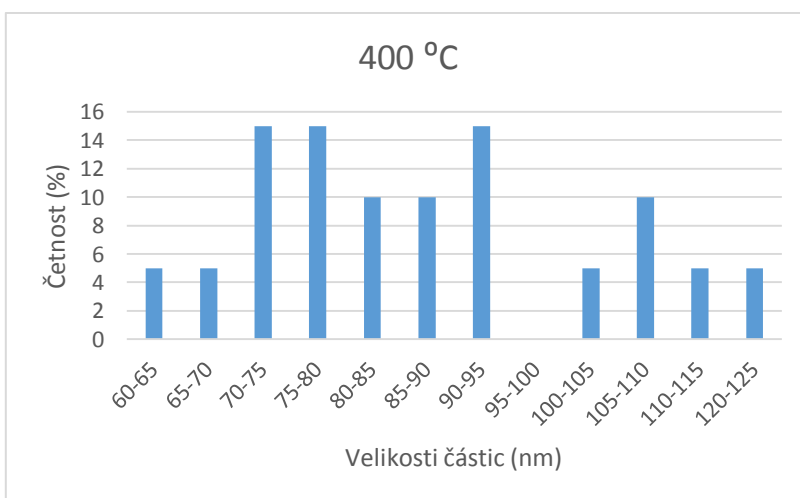
Obrázek č. 50: Nanočástice ZrO_2 kalcinované při 500 °C



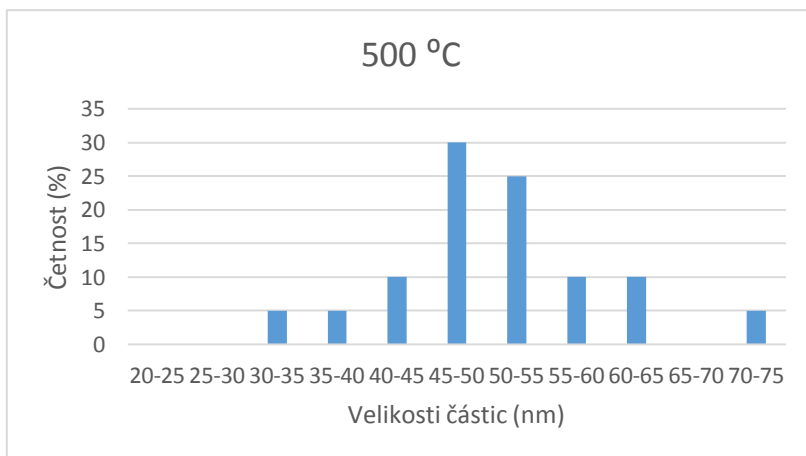
Obrázek č. 51: Nanočástice ZrO_2 kalcinované při 600 °C



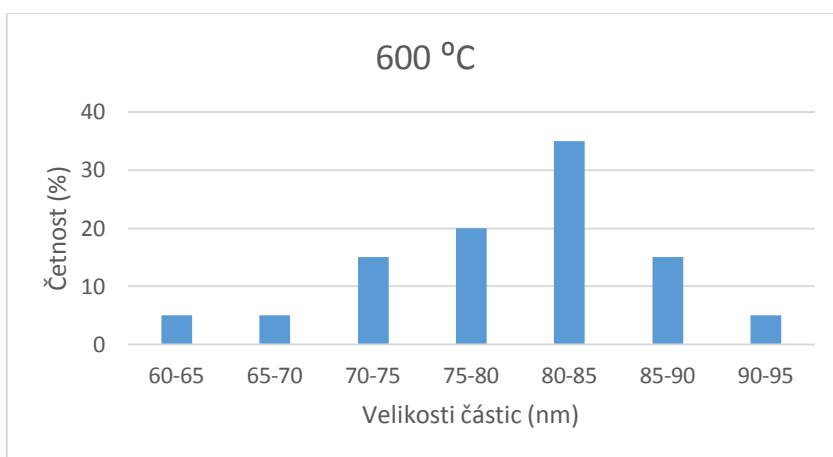
Obrázek č.52: Nanočástice ZrO_2 kalcinované při 700 °C



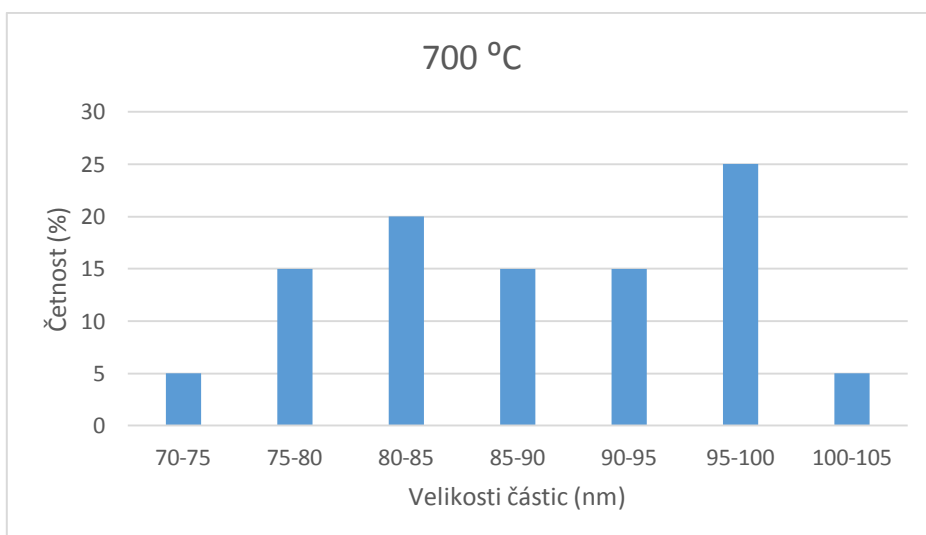
Obrázek č. 53: Graf distribuce velikostí pro ZrO_2 při kalcinaci o teplotě 400 °C



Obrázek č. 54: Graf distribuce velikostí pro ZrO₂ při kalcinaci o teplotě 500 °C



Obrázek č. 55: Graf distribuce velikostí pro ZrO₂ při kalcinaci o teplotě 600 °C



Obrázek č. 56: Graf distribuce velikostí pro ZrO₂ při kalcinaci o teplotě 700 °C

Při různé teplotě kalcinace se mění distribuce částic. Pro teplotu 400 °C byla průměrná velikost částic 88,0 nm a směrodatná odchylka 16,12 nm. Distribuce velikostí takto připravených částic lze vidět v grafu v obrázku č.53. Jedná se o velice polydisperzní systém a vyskytují se v tomto systému i částice větší než 100 nm. Pro teplotu kalcinace 500 °C byla průměrná velikost částic 50,5 nm s odchylkou 9,24 nm. Z grafu v obrázku č.54 lze vidět, že takto připravené částice obsahují částice hlavně s velikostí okolo 50 nm. Pro teplotu 600 °C při kalcinaci je průměrná hodnota částic 79,2 a odchylka 6,54 nm. Na obrázku č. 55 je vidět, že částice dosahují větší velikosti než při teplotě 500 °C. Největší zastoupení je pro částice o velikosti 80-85 nm (35%). Při kalcinaci o teplotě 700 °C byla průměrná velikost částic 88,5 nm se směrodatnou odchylkou 8,39 nm. Systém je polydisperzní. Částice dosahují největšího zastoupení pro velikost od 80-85 (20%) a 95-100 nm (25%).

IV. Závěr

Má bakalářské práce se zabývala přípravou nanočástic oxidu zirkoničitého. Jako cíl bylo stanoveno ovlivnění velikosti vznikajících nanočástic, úpravami postupu během hydrolýzy výchozí sloučeniny $ZrOCl_2$ pomocí roztoku NH_3 a u vybraného vzorku pak i vliv kalcinační teploty.

Jako první jsme připravili nanočástice oxidu zirkoničitého o velikosti 46,8 nm metodou, kdy do prázdné reakční nádoby byly současně dávkovány oba reaktanty. Poté jsme se snažili velikost nanočástic ovlivnit různou koncentrací při setkání obou reaktantů, což bylo realizováno dávkováním obou výchozích látek do různého množství destilované vody přidané na počátku experimentu. Při zředování (rostoucí výchozí objem vody

v krocích 5, 10, 20 ml) se velikost konečných nanočástic zvětšovala, ale při objemu vody 50 ml došlo k výraznému zmenšení finálních nanočástic. Při 100 ml výchozího objemu vody došlo opět k výraznému zvětšení nanočástic.

Další varianta modifikace postupu spočívala ve studiu vlivu rychlosti přikapávání roztoku jednoho reaktantu do roztoku reaktantu druhého. V prvním případě jsem přikapával roztok NH_3 do roztoku ZrOCl_2 , poté byl postup obměněn tak, že se do roztoku NH_3 v reakční nádobě přikapával roztok ZrOCl_2 . Při obou postupech se velikost připravených nanočástic zvětšovala s klesající rychlostí přikapávání. V postupu, kde byl ZrOCl_2 přikapáván do NH_3 byla ale velikost finálních nanočástic ZrO_2 větší než u opačného postupu.

V poslední sérii experimentů postupu byly připraveny vzorky hydratovaného ZrO_2 jako v postupu, kdy byl přikapáván roztok NH_3 do roztoku ZrOCl_2 rychlostí 0,25ml/min. Tento vzorek byl poté rozdělen na více dílů a ty byly kalcinovány při teplotách 400 °C, 600 °C a 700 °C. SEM analýza pak prokázala, že teplota kalcinace rovněž silně ovlivňuje finální velikost nanočástic ZrO_2 , i když závislost je poměrně složitá. Největší částice byly připraveny při kalcinaci při 400 °C a stejně tak při 700 °C.

V. Summary

In my Bachelors's thesis was studied preparation and synthesis of zirconia nanoparticles. The aim was to influence the size of zirconia nanoparticles. Also the aim was to prepare bigger nanoparticles of zirconia.

First we prepare zirconia nanoparticles of 46,82 nm. Then we try to influence the size of nanoparticles by different concentrations. Both starting compounds was dripped into Erlenmeyer flask with distilled water. Quantity of distilled water was variable. When we dilute colloid the size of nanoparticles was growing but with volume of 50 ml size of nanoparticles was significant reduced. With volume of 100 ml the size of nanoparticles grow back.

Another way we used was that we study speed of diluting NH_3 into ZrOCl_2 . The speed we used was 1 ml/minute 0,5ml/minute and 0,25ml/minute. We also dilute ZrOCl_2 into NH_3 . In first way the size of nanoparticles grow with slower speed. This is also true for second way but the size of nanoparticles was quit bigger than in first way.

Last way we studied changes in temperature of calcinations of prepared nanoparticles ZrO_2 . We prepare particles in this way. We dilute NH_3 into ZrOCl_2 with speed 0,25ml/minute because in this case nanoparticles have interesting structure. We calcinate samples with 400 °C, 600 °C and 700 °C. Particles prepared with temperature 400 °C have diameter about 87,97 nm. Then particles prepared with temperature 500 °C get smaller with diameter about 50,46 nm. Then again the size of nanoparticles grow but it was smaller than in first case so in temperature of 600 °C diameter was 79,21 nm. With temperature of 700 °C particles get bigger than in first case, their diameter was 88,82 nm.

The size of nanoparticles was studied from images which was photographed in TEM or SEM. The size was measured in program inkscape.

VI. Citace:

1. SHAW, Duncan J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. čtvrté vydání. Eastbourne: Elsevier, 1992. ISBN 07506 11820.
2. PANÁČEK, Aleš a Libor KVÍTEK. Praktické úlohy z koloidní chemie. *Chemické listy* [online]. 2005, , 606 – 609 [cit. 2017-03-17]. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/2005_08_606-609.pdf
3. Jaroslav Závada: *VŠB-Technická univerzita* [online]. Ostrava [cit. 2017-05-04]. Dostupné z: http://hgfl0.vsb.cz/546/Flotace/text_2.htm
4. KVÍTEK, Libor a Aleš PANÁČEK. *Koloidní chemie*. Olomouc, 2007. Dostupné také z: <http://fch.upol.cz/wp-content/uploads/2015/07/Kolonoidni-chemie-text.pdf>
5. Introduction to Nanoparticles. HORIKOSHI, Satoshi a Nick SERPONE. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis* [online]. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, s. 1-24 [cit. 2017-03-06]. ISBN 978-3-527-33197-0. Dostupné z: https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527331972_c01.pdf
6. ŘEZANKA, Pavel. Nanočástice – Nanočástice I. *Ksicht* [online]. Přírodovědecká fakulta univerzita Karlova, 2008 [cit. 2017-03-20]. Dostupné z: <http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/nanocastice/1>
7. KUBÍNEK, Roman. *Vzdělávání v nanotechnologiích* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého katedra experimentální fyziky, 2011 [cit. 2017-03-20]. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/VzdelavaniNano.pdf>
8. KOLÁŘOVÁ, Lucie. *Úvod do nanovědy a nanotechnologií*. Olomouc: Univerzita Palackého, 2014. ISBN 978-80-244-4179-5. [cit. 2017-03-20]. Dostupné z: <http://mofychem.upol.cz/KA4/Nanotechnologie.pdf>
9. MANJUNATHA, S. a M.S. DHARMAPRAKASH. Microwave assisted synthesis of cubic Zirconia nanoparticles and study of optical and photoluminescence properties. *Journal of Luminescence* [online]. Elsevier, 2016, (180), 20-24 [cit. 2017-03-20]. Dostupné z: http://ac.els-cdn.com/S0022231316304926/1-s2.0-S0022231316304926-main.pdf?_tid=1ddf9e44-b4a1-11e6-beb5-00000aacb35d&acdnat=1480251656_df04a7fe6f4638eb1132b3cdbf2a05f1
10. MAJEDI, Ali, Fatemeh DAVAR, Alireza ABBASI a Ali ASHRAFI. Modified Sol–Gel Based Nanostructured Zirconia Thin Film: Preparation, Characterization, Photocatalyst and Corrosion Behavior. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* [online]. 2016, 5(26), 932–942 [cit. 2017-05-06]. DOI: 10.1007/s10904-016-0394-7. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10904-016-0394-7>
11. KEITEB, Aysar S., Elias SAION, Azmi ZAKARIA a Nayereh SOLTANI. Structural and Optical Properties of Zirconia Nanoparticles by Thermal Treatment Synthesis. *Journal of Nanomaterials* [online]. Hindawi, 2016, 6 [cit. 2017-03-08]. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2016/1913609/>

12. AFLAKI, Mina a Fatemeh DAVAR. Synthesis, luminescence and photocatalyst properties of zirconia nanosheets by modified Pechini method. *Journal of Molecular Liquids* [online]. Elsevier, 2016, (221), 1071–1079 [cit. 2017-03-07]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216312685>
13. MAJEDI, Ali, Alireza ABBASI a Fatemeh DAVAR. Synthesis, luminescence and photocatalyst properties of zirconia nanosheets by modified Pechini method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 2016, 3(77), 542–552 [cit. 2017-03-07]. DOI: 10.1007/s10971-015-3881-3. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10971-015-3881-3>
14. MARIDURAI, Thirupathy, Dhanapal BALAJI a Suresh SAGADEVAN. Synthesis and Characterization of Yttrium Stabilized Zirconia Nanoparticles. *Materials Research* [online]. 2016, 19(4), 812-816 [cit. 2017-03-15]. ISSN 1980-5373. Dostupné z: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392016000400812&lng=en&nrm=iso&tlng=en
15. KUMARI, Latha, G.H. DU, W.Z. LI, R. Selva VENNILA, S.K. SAXENA a D.Z. WANG. Synthesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures. *Ceramics International* [online]. Elsevier, 2009, 35(6), 2401–2408 [cit. 2017-03-15]. ISSN 1980-5373. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884209000649>
16. REIMER, Ludwig. *Transmission electron microscopy* [online]. 1. Německo: Elsevier, 1984 [cit. 2017-03-25]. ISBN 978-3-662-13553-2. Dostupné z: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=CUfsCAAQAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=transmission+electron+microscopy+principle&ots=DBMAMHOQiC&sig=V6mg_172IQWQOsNacA_oL4Gwof8&redir_esc=y#v=onepage&q=transmission%20electron%20microscopy%20principle&f=false
17. Ústav fyziky materiálů: Akademie věd České republiky. IPM [online]. [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: <http://www.ipm.cz/vybaveni-transmisni-elektronovy-mikroskop-jeol-jem-2100f.html>
18. Biologie a genetika pro bakaláře: VFU Brno, Fakulta veterinární hygieny a ekologie Ústav biologie a chorob volně žijících zvířat [online]. [cit. 2017-4-27]. Dostupné z: http://mmp.vfu.cz/opvk2014/?title=teorie-zebunecne_formy_zivota&lang=cz
19. *Syringe pump* [online]. [cit. 2017-05-04]. Dostupné z: <https://www.syringepump.com/NE-16001800.php>
20. *Merci* [online]. [cit. 2017-05-04]. Dostupné z: <http://www.mercishop.cz/zbozi/z1515030200000-michacka-magneticka-heidolph-mr-hei-mix-s-bez-ohrevu/>
21. *Eppendorf* [online]. [cit. 2017-05-04]. Dostupné z: <https://online-shop.eppendorf.com/OC-en/Centrifugation-44533/Centrifuges-44534/Centrifuge-5702--5702R-5702RH-PF-9266.html>
22. *Jeol* [online]. [cit. 2017-05-04]. Dostupné z: <http://www.jeolusa.com/PRODUCTS/Transmission-Electron-Microscopes-TEM/200-kV/JEM-2100Plus>

23. *Focas* [online]. [cit. 2017-05-04]. Dostupné z:
<http://www.dit.ie/focas/facilities/hitachisu-6600fesemwithgatancryotransferstage/>