

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2017

Hana Miličková

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

**Vliv přídavku vody na vlastnosti koloidů
oxidu zinečnatého**

Hana Miličková

Bakalářská práce

2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Hana Miličková

Tímto bych ráda poděkovala mému vedoucímu bakalářské práce, panu Ing. Kristiánu Petrufovi, za cenné rady, odborné vedení a především za trpělivost. Také bych ráda poděkovala mé rodině, která mě podporovala po celou dobu studia.

ANOTACE

Tato práce se v teoretické části zabývá obecným popisem nanočástic oxidu zinečnatého, jeho přípravy pomocí sol-gelové metody a možným využitím ZnO nanočástic. Praktická část se dále zabývá přípravou ZnO koloidu a studiem vlivu přídavku vody na optické vlastnosti takto připravených vzorků. V rámci této studie byla také měřena vodivost a pH vzorků.

KLÍČOVÁ SLOVA

Oxid zinečnatý, sol-gelová metoda, přídavek vody, optické vlastnosti, vodivost, pH

TITLE

Influence of water addition on the properties of zinc oxide colloids

ANNOTATION

The theoretical part of this thesis is focused on the general description of zinc oxide nanoparticles, their preparation via sol-gel method and possible utilization of ZnO nanoparticles. The practical part of this thesis is focused on the preparation of ZnO colloid and study of influence of water addition on optical properties of such prepared samples. Within this study, conductivity and pH of samples were measured.

KEYWORDS

Zinc oxide, sol-gel method, water addition, optical properties, conductivity, pH

OBSAH

ÚVOD.....	13
1 TEORETICKÁ ČÁST	14
1.1 Nanočástice oxidu zinečnatého.....	14
1.2 Sol-gelová metoda přípravy ZnO.....	18
1.2.1 Využití různých rozpouštědel a hydroxidů.....	19
1.2.2 Vliv přítomnosti vody	21
1.3 Aplikace nanočástic ZnO.....	21
1.4 Analytické metody pro hodnocení vlastností ZnO	23
1.4.1 Fluorescenční spektroskopie.....	24
1.4.2 UV-VIS spektrofotometrie	26
1.4.3 Konduktometrie a měření pH	27
2 PRAKTICKÁ ČÁST	28
2.1 Použité chemikálie a zařízení	28
2.2 Sol-gelová syntéza	29
2.3 Charakterizace připravených vzorků.....	32
2.4 Výsledky a diskuze	33
2.4.1 Emisní spektra.....	33
2.4.2 Korekce emisních spekter.....	36
2.4.3 Posun emisních maxim.....	37
2.4.4 Stanovení pH a vodivosti.....	38
2.4.5 UV-VIS spektrofotometrie	40
2.4.6 Shrnutí výsledků	41
2.4.7 Pozorování připravených vzorků	44
ZÁVĚR.....	46
POUŽITÁ LITERATURA	47

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 Krystalické struktury ZnO [4].....	15
Obrázek 2 Rozdělení struktur nanomateriálů vzhledem k jejich rozměrům [8].....	16
Obrázek 3 Sol-gelová metoda a její rozlišení na přípravu: (a) tenkých filmů z koloidního solu; (b) prášku získaného transformací solu na gel s následným vysušením [2].	19
Obrázek 4 Schéma Špaňhelovi [10] sol-gelové syntézy.	20
Obrázek 5 Vědecké publikace a patenty týkající se ZnO dostupné v databázi SciFinder do druhé poloviny roku 2015 [1].....	22
Obrázek 6 Možné aplikace ZnO v různých odvětvích [2].....	22
Obrázek 7 Schéma energetických hladin molekuly [19].....	24
Obrázek 8 Excitační a emisní spektrum [20].....	25
Obrázek 9 Schéma spektrofotometru [16].....	26
Obrázek 10 Schéma: (a) jednopaprskového; (b) dvoupaprskového UV-VIS spektrofotometru [22].....	27
Obrázek 11 Schéma postupů smíchávání výchozích složek: Postup A – ředění prekursoru vodou; Postup B – ředění reakčního činidla vodou; Postup C – ředění koloidu (ZAD/etanol+LiOH·H ₂ O/etanol) vodou; Postup D – ředění koloidu (ZAH/etanol+LiOH/etanol) vodou.	29
Obrázek 12 Emisní spektra: a) při excitaci 350 nm; b) při excitaci 360 nm (520 V) pro vzorky připravené postupem A.	33
Obrázek 13 Emisní spektra: (a) při excitaci 350 nm; (b) při excitaci 360 nm (520 V) pro vzorky připravené postupem B.	33
Obrázek 14 Emisní spektra: (a) při excitaci 350 nm; (b) při excitaci 360 nm (520 V) pro vzorky připravené postupem C (* měřeno při 700 V).....	35
Obrázek 15 Emisní spektra: (a) při excitaci 350 nm; (b) při excitaci 360 nm (520 V) pro vzorky připravené postupem D (* měřeno při 700 V).	35
Obrázek 16 Korekce emisních spekter pomocí: (a) polynomické funkce; (b) lineární funkce pro vzorky připravené postupem D.....	37
Obrázek 17 Posun emisních maxim: a) při excitaci 350 nm; b) 360 nm pro vzorky připravené postupem A.	37
Obrázek 18 Posun emisních maxim: a) při excitaci 350 nm; b) 360 nm pro vzorky připravené postupem B.	38

Obrázek 19 Posun emisních maxim: a) při excitaci 350 nm; b) 360 nm pro vzorky připravené postupem C.	38
Obrázek 20 Posun emisních maxim: a) při excitaci 350 nm; b) 360 nm pro vzorky připravené postupem D.	38
Obrázek 21 Stanovení vodivosti a pH na množství přidané vody pro vzorky připravené postupem A.	39
Obrázek 22 Stanovení vodivosti a pH na množství přidané vody pro vzorky připravené postupem B.	39
Obrázek 23 Stanovení vodivosti a pH na množství přidané vody pro vzorky připravené postupem C.	39
Obrázek 24 Stanovení vodivosti a pH na množství přidané vody pro vzorky připravené postupem D.	39
Obrázek 25 UV-VIS spektrofotometrie připravených vzorků postupem C a D, sledování vzorků bez přídavku vody (C0, D0) a vzorků s danou koncentrací vody (C6, D6).	40
Obrázek 26 Ukázka vzorků připravených postupem A.	44
Obrázek 27 Ukázka vzorků připravených dle postupu B.	45
Obrázek 28 Ukázka vzorků připravených dle postupu D.	45
Tabulka 1 Fyzikální vlastnosti ZnO [3].	14
Tabulka 2 Příklady metody syntézy ZnO částic s uvedenými prekurzory, podmínkami přípravy a výslednými vlastnostmi (velikost a měrný povrch).	17
Tabulka 3 Obsah vody, stanovení pH a vodivosti, emisní maximum (Em_{360}) při 360 nm, excitace (Ex) při této vlnové délce a intenzita (I). Dále Emisní maximum (Em_{350}) při 350 nm, excitace a intenzita pro vzorky připravené postupem A.	42
Tabulka 4 Obsah vody, stanovení pH a vodivosti, emisní maximum (Em_{360}) při 360 nm, excitace (Ex) při této vlnové délce a intenzita (I). Dále Emisní maximum (Em_{350}) při 350 nm, excitace a intenzita pro vzorky připravené postupem B.	42
Tabulka 5 Obsah vody, stanovení pH a vodivosti, emisní maximum (Em_{360}) při 360 nm, excitace (Ex) při této vlnové délce a intenzita (I). Dále Emisní maximum (Em_{350}) při 350 nm, excitace, intenzita a molární absorpční koeficient (ε) pro vzorky připravené postupem C.	43

Tabulka 6 Obsah vody, stanovení pH a vodivosti, emisní maximum (Em_{360}) při 360 nm, excitace (Ex) při této vlnové délce a intenzita (I). Dále Emisní maximum (Em_{350}) při 350 nm, excitace, intenzita a molární absorpční koeficient (ϵ) pro vzorky připravené postupem D.43

SEZNAM ZKRATEK

<i>A</i>	Absorbance
<i>a</i> ₀	Parametr krystalické mřížky
BET	Brunauer–Emmett–Tellerova metoda stanovení měrného povrchu
<i>c</i>	Koncentrace
<i>c</i> '	Rychlost světla
<i>c</i> ₀	Parametr krystalické mřížky
<i>d</i>	Tloušťka kyvety
<i>Em</i> ₃₅₀	Emisní maximum při 350 nm
<i>Em</i> ₃₆₀	Emisní maximum při 360 nm
<i>Ex</i>	Excitace při dané vlnové délce
FED	"Field emission display", zobrazovací zařízení
FTIR	Fourierova infračervená spektroskopie
<i>G</i>	Vodivost
<i>h</i>	Planckova konstanta
HMTA	Hexametylentetramin
<i>I</i>	Intenzita
<i>M</i> _w	Molekulová hmotnost
<i>r</i>	Velikost nanočástice
<i>R</i>	Elektrický odpor
<i>S</i> ₀	Základní stabilní singletový stav
<i>S</i> ₁ , <i>S</i> ₂ , <i>S</i> ₃	Vyšší singletové energetické hladiny
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
<i>T</i> ₁ , <i>T</i> ₂	Metastabilní tripletové hladiny
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
UV	"Ultraviolet", ultrafialová
UV-VIS	"Ultraviolet/Visible", ultrafialová a viditelná
ZAD	Octan zinečnatý dihydrát
ZAH	Octan zinečnatý monohyrát
ϵ	Molární absorpční koeficient
κ	Měrná vodivost
λ	Vlnová délka
λ_p	Vlnová délka absorbance

ÚVOD

Oxid zinečnatý (ZnO) [1] je bílá pevná látka, v přírodě se vyskytuje jako minerál zinkit. V současné době patří mezi nejvíce užívané oxidy kovů. Lidé se s oxidem zinečnatým setkávají již od starověku, kdy byl spolu se sulfidy a uhličitany využíván při výrobě mosazi nebo v rámci tradičního indického lékařství. Později byl vyráběn cíleně. V 19. století se začal využívat jako bílý pigment (zinková běloba), dále pak jako tepelně-izolační materiál a následně při vulkanizaci kaučuku. V současnosti zahrnuje masivní produkce ZnO spektrum uplatnění – aditivum při výrobě pryží (více jak 50 % celkové výroby), bílý pigment do barev a nátěrů, příměs do betonů a cementů, v elektronice k výrobě světlo emitujících diod aj. V neposlední řadě je používán jako složka absorbující UV záření v kosmetických přípravcích.

Cílem bakalářské práce je proto v první řadě popis nanočástic ZnO obecně včetně metod jejich přípravy, přičemž se podrobně vymezíme na sol-gelovou metodu. Také zde budou zmíněny metody sloužící ke stanovení vlastností ZnO a jeho možné aplikace. V rámci praktické části bude představen postup přípravy koloidních suspenzí a bude vyhodnocen vliv vody na jejich optické vlastnosti, pH a vodivost.

1 TEORETICKÁ ČÁST

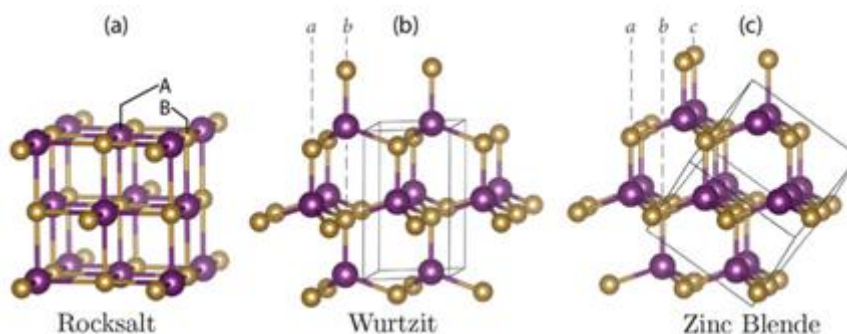
1.1 Nanočástice oxidu zinečnatého

Z hlediska fyzikálních a chemických vlastností je ZnO [1, 2] vysoce multifunkční materiál. Mezi jeho vlastnosti patří například vysoká chemická stabilita, vysoký elektrochemický koeficient vazby, široký pás absorpce záření a vysoká fotostabilita. Obecně je ZnO polovodič ze skupiny prvků II–VI. Je charakteristický energetickou mezerou (bandgap) přibližně při 3,4 eV a relativně vysokou hodnotou vazebné energie excitonu 60 meV, což poskytuje potenciální využití v elektronických, optoelektronických a laserových aplikacích. Piezo- a pyroelektrické vlastnosti umožňují použití ZnO v oblasti senzorů, převodníků, energetických generátorů, fotokatalyzátorů atd. Díky své nízké toxicitě, biokompatibilitě a biodegradabilitě je taktéž zajímavým materiálem pro biomedicínské aplikace. Další fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v Tabulce 1 [3].

Tabulka 1 Fyzikální vlastnosti ZnO [3].

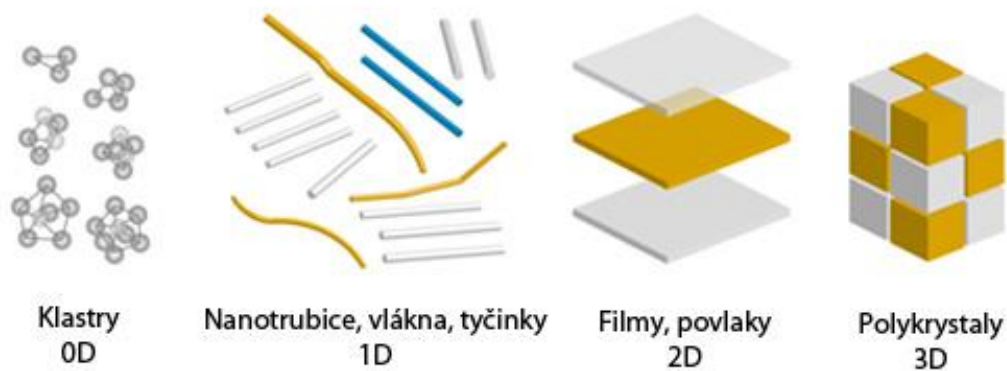
Vlastnosti	ZnO
Parametry krystalické mřížky (wurtzit)	
- a_0 (nm)	0,32495
- c_0 (nm)	0,52069
- c_0/a_0	1,602
Hustota (g/cm ³)	5,606
Stabilní fáze	wurtzit
Bod tání (°C)	1975
Lineární koeficient roztažnosti (°C)	$a_0 = 6,5 \text{ cm}^3 \times 10^{-6}$ $c_0 = 3,0 \text{ cm}^3 \times 10^{-6}$
Statická dielektrická konstanta	8,656
Index lomu	2,008
Bandgap (eV)	3,437
Vazebná energie excitonu (meV)	60
Efektivní hmotnost elektronu	0,24
Efektivní hmotnost děr	0,59

Oxid zinečnatý se nachází v různých krystalických strukturách (viz Obrázek 1) [4]. Nejvíce běžný je termodynamicky stabilní wurtzit [1], který krystalizuje v hexagonální krystalické struktuře (mřížkové parametry $a_0 = 3,25 \text{ \AA}$; $c_0 = 5,21 \text{ \AA}$). Další krystalická struktura je zinc blende ($a_0 = 4,58\text{--}4,62 \text{ \AA}$) [5]. Kubická modifikace rocksalt ($a_0 = 4,28 \text{ \AA}$) [6] je forma stabilní pouze za vysokých tlaků.



Obrázek 1 Krystalické struktury ZnO [4].

Předpona nano- definuje velikost částic v měřítku nanometrů [7], tj. 10^{-9} m. Při takto malých velikostech rozměrů částic se začíná projevovat tzv. kvantový efekt. Jedná se o změnu fyzikálních vlastností materiálu v porovnání s jeho makroskopickou formou. Mění se vlastnosti jako je reaktivita nebo stabilita a dále optické, elektromagnetické, mechanické či jiné vlastnosti. K přípravě takovýchto materiálů lze uplatnit dva postupy: (a) „Top-down“ – tvorba nanomateriálů z makroskopické formy pomocí litografie, leptání, mletí atd. (b) „Bottom-up“ – stavba nanostruktur chemickými reakcemi prekurzorů sol-gelovými, hydrotermálními metodami aj. Při tomto postupu dochází k postupnému skládání atomů do krystalů. Pokud jsou dodrženy vhodné podmínky, tyto krystaly vykazují vysokou pravidelnost oproti strukturám připraveným metodou „top-down“. Zvolenou metodou přípravy lze potom připravit různé struktury nanočástic, obecně to mohou být 0D – shluky, 1D – nanotrubičky, nanovlákna či nanotyče, 2D – tenké filmy a povlaky, 3D – třídímní krystaly [2, 7]. Grafické znázornění těchto struktur je na Obrázku 2 [8].



Obrázek 2 Rozdělení struktur nanomateriálů vzhledem k jejich rozměrům [8].

Základní složkou koloidních roztoků jsou 0D struktury – kvantové tečky [9]. Jde o polovodičové krystaly o velikosti v řádech jednotek až desítek nanometrů, vyskytují se buď samostatně, nebo mohou být uspořádány do tzv. klastrů. Kvantové tečky vykazují jedinečné optické vlastnosti, mezi které patří zejména fluorescence, přičemž výsledky excitačních a emisních spekter nejsou určeny pouze chemickým složením, ale také jejich rozměry.

Oxid zinečnatý dokáže tvořit nespočet různých struktur [1, 2] od 0D shluků připravených pomocí sol-gelové syntézy, přes nejpočetnější skupinu 1D struktur ZnO ve formě nanotyčinek, jehlic, spirál, prstenů atd., 2D struktury nanoplátek a nanodestiček, až po 3D struktury různých tvarů připomínající květy či bubny.

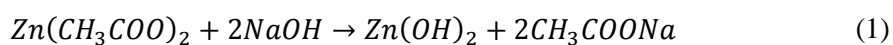
Aby se docílilo požadované struktury ZnO, je třeba zvolit správnou metodu přípravy [1, 2]. Souhrn různých metod, podmínek příprav a výsledných vlastností připravených ZnO nanočástic je uveden v práci Kołodziejczak-Radzimske a Jesionowského [2]. Jsou zde uvedeny konkrétní přípravy pomocí mechanochemických a srážecích procesů, sol-gelové, solvotermální, hydrotermální a mikrovlnně asistované syntézy, dále také emulzním a mikroemulzním postupem. Příklady některých z nich společně s použitými prekurzory, podmínkami přípravy a výslednými vlastnostmi připraveného ZnO jsou shrnuty v Tabulce 2 [2, 10].

Tabulka 2 Příklady některých metod syntézy ZnO částic s uvedenými prekurzory, podmínkami přípravy a výslednými vlastnostmi (velikost a měrný povrch).

Metoda	Prekurzory	Příprava	Vlastnosti	REF
Sol-gelová	Zn(CH ₃ COO) ₂ , C ₂ H ₅ OH, LiOH	Syntéza 0 °C Kalcinace 300 °C	3,5–6 nm	[10]
	Zn(CH ₃ COO) ₂ , (COOH) ₂ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	Syntéza 60 °C Sušení 24h, 80 °C Kalcinace 500 °C	~100 nm, BET: 53 m ² /g	
Mechano-chemická	ZnCl ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaCl	Kalcinace 2 h, 400 °C Kalcinace 0,5 h, 300–450 °C	~27 nm, BET: 47 m ² /g ~51 nm, BET: 23 m ² /g	
Srážecí	Zn(CH ₃ COO) ₂ , KOH v H ₂ O	Syntéza 20–80 °C Sušení 120 °C	160–500 nm, BET: 4–16 m ² /g	[2]
Hydrotermální	Zn(CH ₃ COO) ₂ , NaOH, HMTA	Syntéza 100–200 °C HMTA 0–200 ppm	55–100 nm	
Emulzní	Zn(CH ₃ COO) ₂ , NaOH, KOH, neiontové tenzidy	Laboratorní teplota Sušení 24 h, 120 °C	164–995 nm, BET: 8 m ² /g	

Obecně se v metodách přípravy jako prekurzor používají zinečnaté soli. Nejčastěji se jedná o octan zinečnatý (Zn(CH₃COO)₂, obecně ZAH), většinou ve formě dihydrátu (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, obecně ZAD), dusičnan zinečnatý (Zn(NO₃)₂), chlorid zinečnatý (ZnCl₂) nebo síran zinečnatý (ZnSO₄).

Příkladem zde může být uvedena hydrotermální syntéza ZnO. Jako prekurzor se použije Zn(CH₃COO)₂ a hydroxid sodný (NaOH) jako srážecí činidlo. Výhodou hydrotermálních technik je, že reakce probíhá ve vodném prostředí, a proto zde není třeba přítomnosti organických rozpouštědel. Také odpadá dodatečné zpracování vzorků metodami mletí či kalcinace. V rovnici (1) je uveden reakční mechanismus [2] za využití výše zmíněných reaktantů:



Bílá sraženina $Zn(OH)_2$ je zahřívána na zvolenou teplotu a čas, což právě určuje výslednou strukturu ZnO částic. Syntéza ZnO probíhá dle reakce uvedené v rovnici (2):



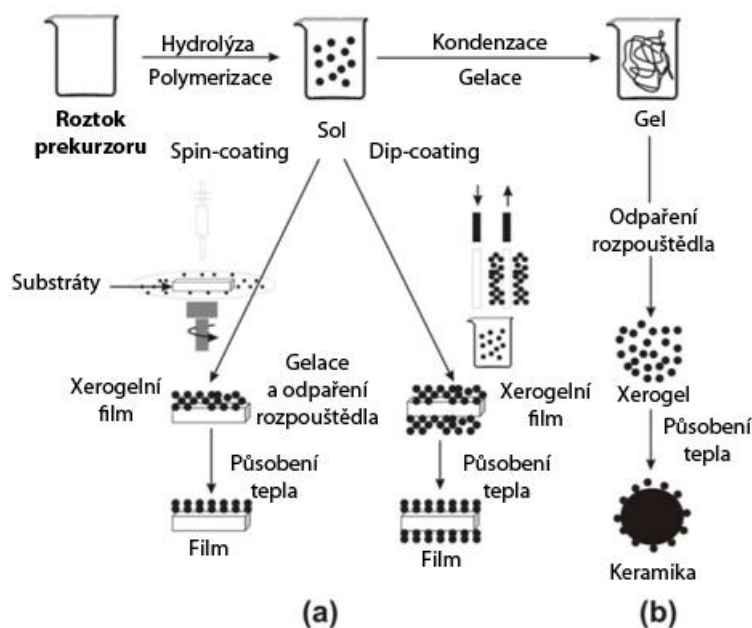
Oxid zinečnatý lze připravit i s použitím $ZnCl_2$ jako prekurzoru a NaOH či hexametylentetraminu (HMTA) jako srážecího činidla. I v tomto případě je struktura výsledných částic ovlivněna použitými koncentracemi reaktantů, teplotou a dobou sušení. Je možné dosáhnout velikosti částic v rozmezí 55–110 nm [2].

Další využívanou metodou přípravy je sol-gelová syntéza ZnO, na kterou se v dalším textu s ohledem na zaměření této bakalářské práce vymežíme.

1.2 Sol-gelová metoda přípravy ZnO

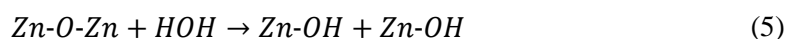
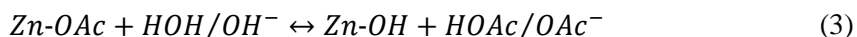
Sol-gelová syntéza je jednoduchou a spolehlivou metodou používanou k výrobě ZnO nanoprášků [11]. Oblíbená je díky nízkým nákladům a dobré opakovatelnosti. Průlomem v přípravě nanokoloidních soustav ZnO bylo zavedení sol-gelového procesu Špaňhelem a Andersonem [10]. Použitím tohoto postupu je možné připravit např. transparentní laky, které lze následně uplatnit v aplikaci tenkých vrstev.

Základním principem sol-gelové syntézy je vytvoření koncentrovaného solu obsahujícího koloidní částice. Tohoto procesu je dosaženo pomocí hydrolyzy prekurzoru a poté následuje přeměna solu na gel. Jedním z nejčastěji používaných prekurzorů je $Zn(CH_3COO)_2$, jiné zinečnaté soli nejsou výjimkou [2, 10]. Hydrolyza prekurzoru je prováděna pomocí různých anorganických hydroxidů (NaOH, KOH, LiOH aj.) či organických sloučenin (tetrametylammonium hydroxid aj.). Reakce může probíhat v etanolu či jiném alkoholu jako metanol, propan-2-ol atd. [2, 10]. Schéma sol-gelového procesu s následnou aplikací ve formě tenkých filmů nebo keramiky je znázorněno v Obrázku 3 [2].



Obrázek 3 Sol-gelová metoda a její rozlišení na přípravu: (a) tenkých filmů z koloidního solu; (b) prášku získaného transformací solu na gel s následným vysušením [2].

Sol-gelovou syntézu s využitím $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a LiOH popsal Meulenkamp [12] chemickými rovnicemi (3–5):

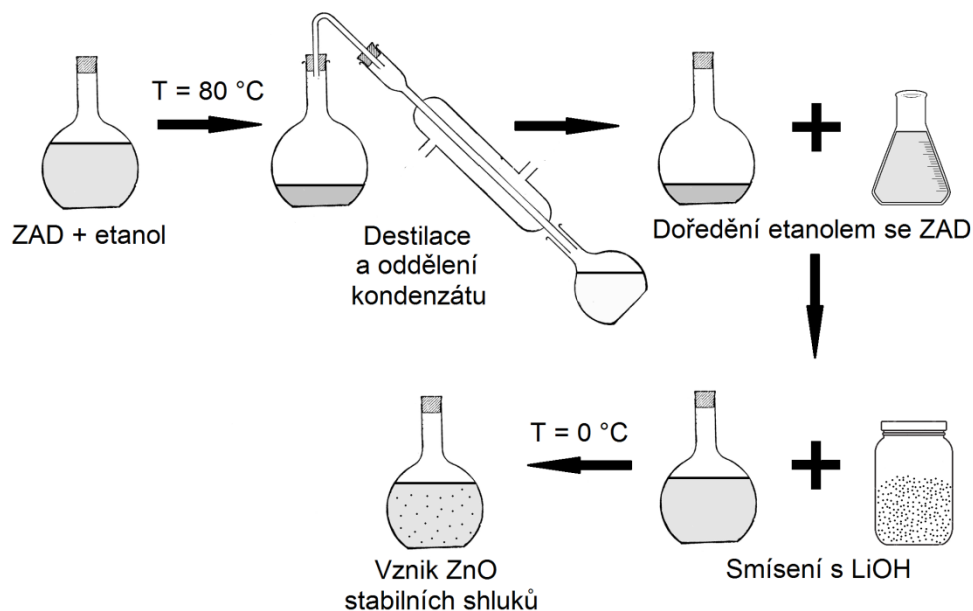


1.2.1 Využití různých rozpouštědel a hydroxidů

Použitým rozpouštědlem lze zásadně ovlivnit tvar a morfologii výsledných nanočástic ZnO [3]. V případě sol-gelové metody lze aplikovat látky na bázi alkoholů např. etanol, metanol, isopropanol nebo 2-metoxyetanol [2, 10, 13].

Mnoho studií vychází ze sol-gelové syntézy publikované Špaňhelem a Andersonem [10]. Postup syntézy je následující: ZAD se rozpustí v absolutním etanolu. Tento roztok je dále destilován při teplotě $80\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 180 minut, aby došlo k oddělení kondenzátu. Vzniklá hygroskopická reakční směs se ředí absolutním etanolem, obsahující další rozpuštěný ZAD a nakonec se přidá také

LiOH. Působením ultrazvuku při nízké teplotě dojde k vzniku tzv. primárních ZnO shluků o velikosti do 10 nm. Schéma této přípravy je uvedeno v Obrázku 4.



Obrázek 4 Schéma Špaňhelovi [10] sol-gelové syntézy.

Sakohara a Ishida [14] v rámci své studie zkoumali vliv koncentrace prekurzoru ZAD a koncentrace použitého LiOH na absorpční a emisní spektra připravených ZnO koloidů. Výsledkem bylo zjištění, že se snižující se koncentrací LiOH dochází k posunu excitace k nižším vlnovým délkám.

V jiném výzkumu [13] byla věnována pozornost vlivu různých rozpouštědel (etanol, isopropanol a 2-metoxyetanol) na výsledné optické vlastnosti vzniklých ZnO částic aplikovaných ve formě tenkých filmů. Zde byl také porovnáván vliv orientace krystalů, přičemž nejlepších výsledků bylo dosaženo použitím 2-metoxyetanolu. V práci [3] jsou rozebrány různé reakční systémy a jejich vliv na výsledné vlastnosti připravených ZnO koloidů. Použita jsou jak různá rozpouštědla (etanol, metanol aj.) tak různé hydroxidy.

Volba hydroxidu a jeho koncentrace v sol-gelové syntéze hraje také důležitou roli. Jak již bylo zmíněno, koncentrace LiOH v systému s etanolem a ZAD ovlivňuje výsledné optické vlastnosti ZnO koloidů [14]. Jiné hydroxidy, např. hydroxid

draselný (KOH) nebo hořečnatý ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) ovlivňují agregaci a aglomeraci (vznik turbidity v roztocích) [10]. Použití NaOH je popsáno v [3].

1.2.2 Vliv přítomnosti vody

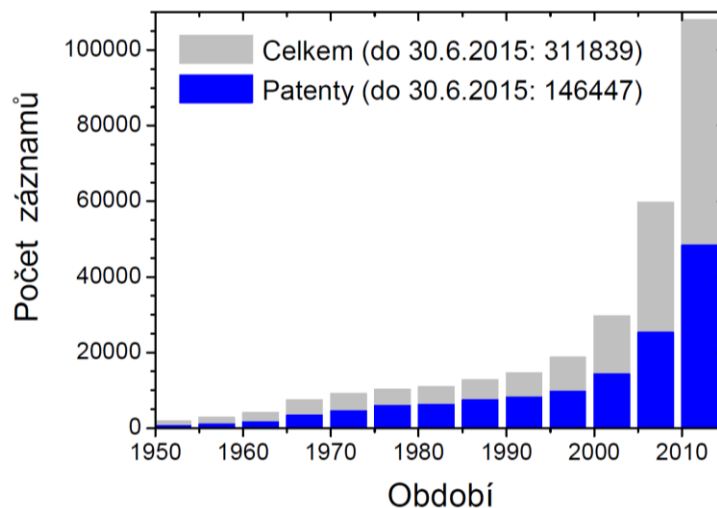
Voda, která je chemicky vázaná v reaktantech, např. v ZAD, umožňuje hydrolyzu octanu zinečnatého. Ten dále kondenzuje a následně vznikají zárodky ZnO. Přítomnost vody, také voda obsažená ve vzdušné vlhkosti, silně ovlivňuje růst částic oxidu zinečnatého [3].

Studie [15] byla zaměřena na aglomeraci nanočástic ZnO v závislosti na jejich koncentraci a množství přidané vody. V rámci této práce byly dispergovány různé hmotnostní koncentrace 30 nm a 40 nm ZnO částic v etanolu, popř. v určeném poměru etanol : voda. U takto připravených vzorků byla sledována jejich stabilita a sedimentace v čase. Zvoleno přitom bylo několik postupů mísení, různé složení a koncentrace reaktantů. Výsledkem bylo široké spektrum vzorků o různých sedimentačních vlastnostech.

Voda vázaná v krystalických mřížkách prekurzoru či reaktantů, také voda obsažená ve vzdušné vlhkosti nebo přímo její přídavek během procesu má vliv na výslednou morfologii připravených částic nebo agregátů. Dají se proto očekávat změny vlastností. Z tohoto důvodu je tato práce zaměřena na vliv přídavku různého množství vody na vlastnosti ZnO.

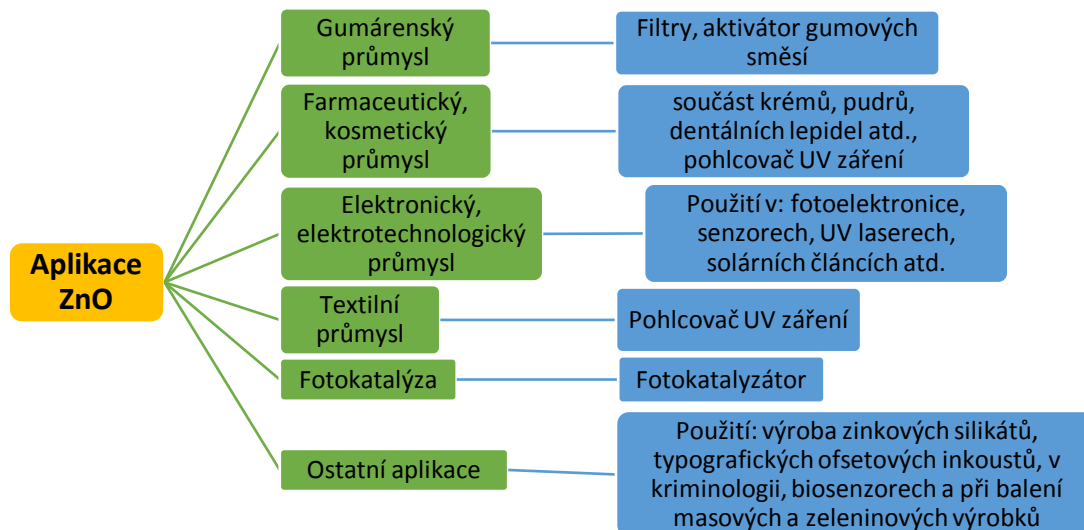
1.3 Aplikace nanočástic ZnO

V poslední době je zaznamenán prudký nárůst počtu vědeckých publikací [1] na téma přípravy, charakterizace a využití ZnO v nanostrukturované formě, který má ve srovnání s makroskopickým ZnO řadu odlišných vlastností. Za rostoucím zájmem o tento materiál stojí hlavně jeho multifunkčnost a možnost modifikovat jeho vlastnosti pomocí různých metod přípravy. V obrázku 5 [1] lze vidět graf popisující nárůst počtu publikací a patentů zaměřených na ZnO z období let 1950–2015 v rámci publikační databáze SciFinder.



Obrázek 5 Vědecké publikace a patenty týkající se ZnO dostupné v databázi SciFinder do druhé poloviny roku 2015 [1].

Díky svým různorodým vlastnostem je ZnO aplikován v mnoha oblastech. Uplatnění nachází například při výrobě pneumatik, keramiky, léčivých přípravků, nátěrových hmot aj. Další možná odvětví využití jsou patrná v následujícím schématu (viz Obrázek 6) [2].



Obrázek 6 Možné aplikace ZnO v různých odvětvích [2].

V gumárenském průmyslu se ZnO [2] využívá k výrobě různě zesíťných pryžových produktů, kde plní funkci plniva v silikonovém kaučuku a zvyšuje tak jeho tepelnou vodivost. V kosmetickém průmyslu se používá ve formě mastí a především jako funkční složka absorbující UV záření v opalovacích krémech. Díky schopnosti absorbovat UV záření se taktéž nabízí potenciál využití v textilním průmyslu pro výrobu UV blokujících i samočisticích tkanin díky samočisticímu efektu ZnO v nanoformě. V elektronice je vzhledem k svým luminiscenčním vlastnostem ZnO používán v zařízeních FED (field emission display), v plynových senzorech a k výrobě varistorů. A spolu s oxidem titaničitým TiO_2 se využívá jako hlavní katalyzátor při fotokatalýze.

Kromě výše uvedených aplikací lze oxid zinečnatý použít i v jiných odvětvích průmyslu. Například v oblasti výroby betonu, kde zlepšuje jeho odolnost proti vniknutí vody. Také přidání ZnO do cementu zlepšuje bělost a konečnou pevnost cementu. Uplatnění nachází i v oblasti polygrafie při výrobě ofsetových inkoustů. Tyto pak mají lepší krycí schopnost, čistý odstín a zabraňují tmavnutí. Dále se jeho deriváty používají jako přísada do automobilových mazacích olejů, což snižuje spotřebu a zvyšuje odolnost proti korozi.

Oxid zinečnatý se používá jako zdroj zinku, který je pro lidský organismus nezbytnou živinou. Přidává se proto do mnoha potravin včetně cereálií nebo doplňků stravy. Vzhledem ke svým speciálním chemickým a antifungicidním vlastnostem se deriváty ZnO používají v procesu balení především mastných výrobků, kde brání vzniku a množení hub.

1.4 Analytické metody pro hodnocení vlastností ZnO

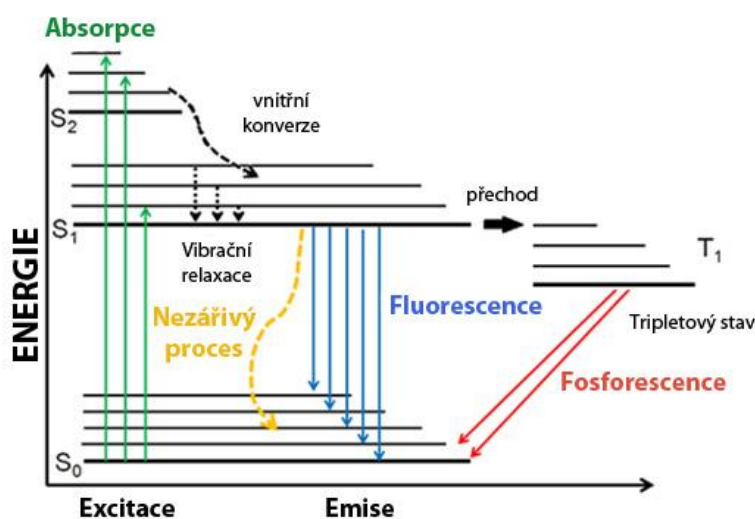
Vlastnosti ZnO [3] lze charakterizovat pomocí spektrálních metod, jako jsou ultrafialovo-viditelná spektroskopie (UV-VIS), fluorescenční spektroskopie a infračervená spektroskopie (FTIR). Další metodou vhodnou k charakterizaci nanomateriálů jsou zobrazovací metody – skenovací elektronová mikroskopie (SEM), transmisní elektronová mikroskopie (TEM) a jiné. Dále je také možné určovat pH i vodivost roztoků obsahující koloidní částice.

V této části jsou podrobně rozebrány některé z metod sloužící pro určování fyzikálních vlastností oxidu zinečnatého.

1.4.1 Fluorescenční spektroskopie

Fluorescenční spektroskopie [16] je určena k měření intenzity fluorescenčního záření. Výsledkem takového měření jsou emisní a excitační spektra, která mohou dále sloužit k určování koncentrace látek a luminiscenčních vlastností vzorku. Tato metoda je vhodná pro látky vykazující fluorescenci ve viditelné nebo ultrafialové oblasti.

Jestliže molekula [16–18] absorbuje dostatečné množství energie ve formě elektromagnetického záření, dojde k excitaci elektronu. Tento pak přechází ze stabilního základního stavu S_0 (se spárovanými spiny $\uparrow\downarrow$) na vyšší singletové energetické hladiny S_1 , S_2 nebo S_3 . Část energie se poté rychle přemění na teplo. Jedná se o proces, který probíhá na rotačně-vibračních hladinách, při němž nedochází k emisi záření. Stav, během kterého dojde k uvolnění energie ve formě světelného záření, se nazývá fluorescence. Probíhá při návratu elektronu z excitovaného stavu S_1 do základního stavu S_0 , přičemž celý děj trvá asi 10^{-9} s. Elektron se také může dostat na metastabilní tripletovou hladinu T_1 nebo T_2 (s nespárovanými spiny $\uparrow\uparrow$), odkud se do základního stavu vrátí uvolněním zbývající energie ve formě světelného záření a tepla. Přechody mezi singletovými a tripletovými hladinami jsou kvantově chemicky zakázané, proto tento proces trvá mnohem déle, řádově od milisekund do několika minut a označujeme jej jako fosforescence. Děje, probíhající v molekulách po dopadu světelného záření vysvětluje Jablonského diagram v Obrázku 7 [19].



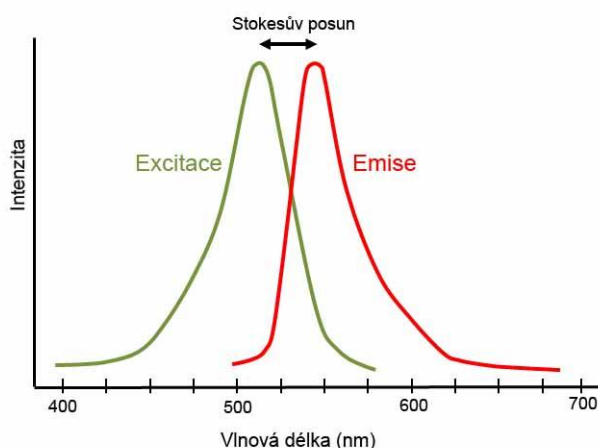
Obrázek 7 Schéma energetických hladin molekuly [19].

Fluorescence [16] je tedy nejpravděpodobnějším deexcitačním zářivým procesem a lze ji pozorovat po celou dobu buzení, ačkoli po ukončení buzení prakticky ihned mizí.

Rozdíl energií mezi absorpčními a emisními maximy se označuje jako Stokesův posun, který je znázorněn na Obrázku 8 [20]. Energie emitovaného fotonu E [17], daná vztahem (6):

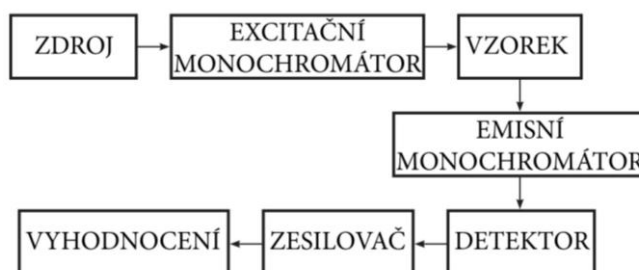
$$E = h \cdot c' / \lambda \quad (6)$$

Kde h je Planckova konstanta, c' rychlost světla a λ je vlnová délka záření. Dále je energie emitovaného fotonu menší o energii ztracenou ve formě tepla, vlnová délka emise je tedy větší než energie absorbovaného záření. Proto je fluorescenční spektrum vzhledem k absorpčnímu posunuto do dlouhovlnné oblasti.



Obrázek 8 Excitační a emisní spektrum [20].

Pro měření fluorescence slouží přístroj spektrofluorimetr (schéma viz Obrázek 9) [16]. Zdrojem záření může být například xenonová lampa nebo rtuťová výbojka, jejichž emise je v ultrafialové a viditelné oblasti spektra. Další důležitou komponentou je excitační monochromátor, který propouští jen velmi úzkou část spektra. Při dopadu na vzorek, jenž se obvykle nachází v temperované kyvetě ve formě roztoku, dojde k excitaci a následné fluorescenci. Záření emitované vzorkem prostupuje všemi směry, přičemž jen malá část prochází emisním monochromátorem na detektor (fotonásobič). Výsledný elektrický signál je zesílen a vyhodnocen.



Obrázek 9 Schéma spektrofluorimetru [16].

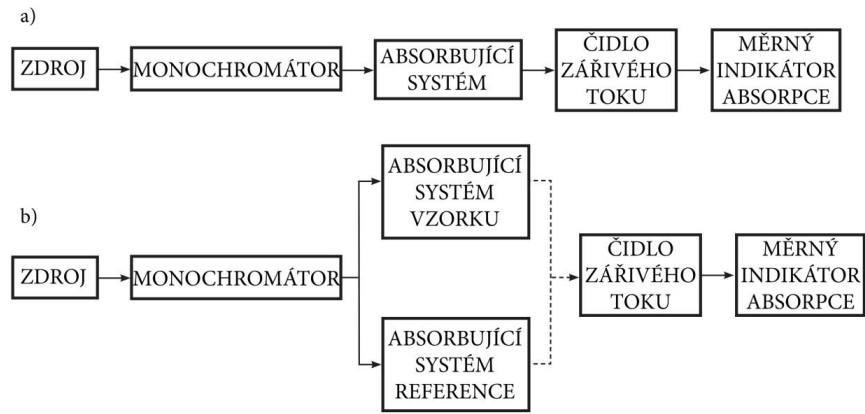
1.4.2 UV-VIS spektrofotometrie

UV-VIS spektrofotometrie [21] patří mezi nejvyužívanější fyzikálně-chemické metody, řadí se mezi molekulovou absorpční spektrometrii (tj. sleduje změny elektronových, rotačně-vibračních stavů molekul na základě jejich absorpce záření). Výhodou této metody je její nenáročnost, rychlost a především přesnost. Využití nachází především v kvantitativní analýze. Výsledkem měření jsou absorpční spektra, graficky znázorněna jako závislost absorbance na vlnové délce v rozmezí 200–800 nm. Absorbance je popsána rovnicí (7), která vychází z Lambert-Beerova zákona, ten je určen pouze pro zředěné roztoky:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (7)$$

Kde A je absorbance, ε je molární absorpční koeficient, c je látková koncentrace a d je délka kyvety. Při průchodu elektromagnetického záření látkou, dochází k absorpci určité části energie, a tedy i změně elektronového stavu dané látky tj. dojde k elektronovým přechodům. Ty mohou probíhat z různých rotačně-vibračních hladin základního stavu do rotačně-vibračních hladin stavu excitovaného.

UV-VIS spektrometry (schéma viz Obrázek 10) [22] sestávají ze dvou zdrojů záření. Pro viditelnou oblast jsou to nejčastěji wolframové popřípadě halogenové lampy, pro ultrafialovou oblast pak vodíkové nebo deuteriové výbojky. Světlo vycházející ze zdroje putuje přes monochromátor a pomocí mřížky se rozdělí na dva paprsky. Jeden prostupuje srovnávací kyvetou, obsahující rozpouštědlo nebo pouze vzduch a druhý prochází kyvetou se vzorkem. Takovéto schéma je typické u dvoupaprskových přístrojů. V případě jednopaprskových spektrometrů je nutné nejprve změřit referenci a až poté měřené vzorky. Poslední součástí je detektor, který slouží k přeměně energie světelného záření prošlého kyvetou na elektrický signál.



Obrázek 10 Schéma: (a) jednopaprskového; (b) dvoupaprskového UV-VIS spektrofotometru [22].

1.4.3 Konduktometrie a měření pH

Konduktometrie [23] je elektrochemická metoda, která se zabývá měřením vodivosti roztoků. Předpokladem vodivosti je přítomnost nabitých částic – iontů, tyto jsou schopny vézt elektrický proud. Kapalina se v tomto případě označuje jako elektrolyt.

Měření vodivosti vychází z Ohmova zákona, kdy elektrická vodivost G je určena pohybem iontů a je převrácenou hodnotou elektrického odporu R . Elektrická vodivost G je vyjádřena pomocí jednotky siemens (S). Aby bylo možné srovnání různých elektrolytů, byla zavedena veličina měrná vodivost κ (jednotka $S \cdot \text{cm}^{-1}$), která zahrnuje jednotkovou plochu a vzdálenost mezi platinovými elektrodami konduktometrického článku. Konduktometrii lze využít nejen pro stanovení vodivosti roztoku, ale také při titracích a kvantitativní analýze.

Měření pH [24] je další využívanou elektrochemickou metodou. Vyjadřuje, zda se roztok chová kyselě nebo zásaditě. Hodnota pH je definována jako záporný dekadický logaritmus koncentrace c oxoniových iontů (viz rovnice 8):

$$pH = -\log(c_{H_3O^+}) \quad (8)$$

Měření pH závisí na teplotě a tlaku, obecně lze měřit v rozmezí $pH = 0-14$, kdy hodnota 7 je považována za neutrální pH vody při 25 °C a atmosférickém tlaku. Lze měřit pH i nevodných systémů, např. na bázi alkoholů, ketonů atd. K měření pH je využívána skleněná indikační elektroda a kalomelová elektroda jako referenční.

2 PRAKTICKÁ ČÁST

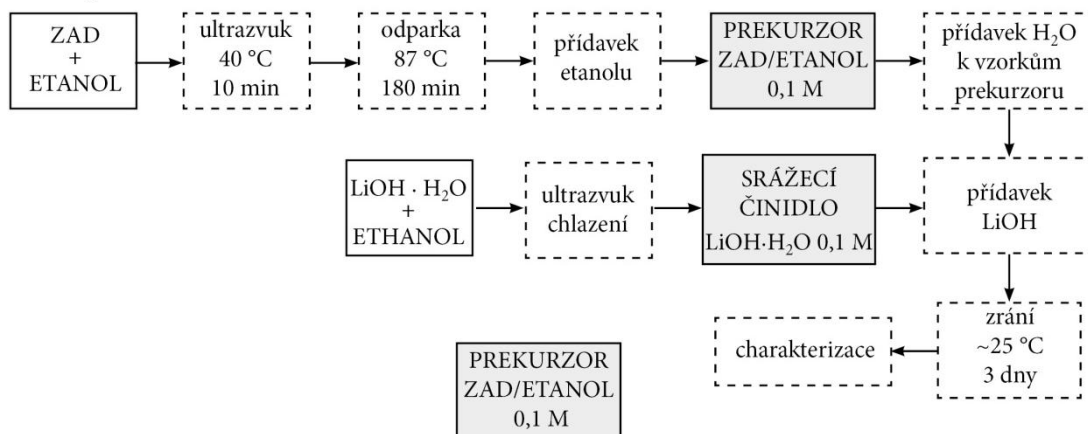
2.1 Použité chemikálie a zařízení

Absolutní etanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	VWR CHEMICAL, CAS: 64-17-5 čistota 99,8 %; max 0,003% H_2O
Octan zinečnatý dihydrát (ZAD) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SIGMA-ALDRICH, CAS: 5970-45-6 čistota $\geq 99,0$ %; M_w : 219,51 g/mol
Octan zinečnatý Monohydrát (ZAH) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	SIGMA-ALDRICH, CAS: 557-34-6 čistota 99,99 %; M_w : 183,48 g/mol
Hydroxid lithný monohydrát $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	SIGMA-ALDRICH, CAS: 1310-66-3 čistota $\geq 98,0$ %; M_w : 41,96 g/mol
Hydroxid lithný LiOH	SIGMA-ALDRICH, CAS: 1310-65-2 čistota $\geq 98,0$ %; M_w : 23,95 g/mol
Luminiscenční spektrometr	AMINCO-Bowman Series 2
Konduktometr a pH metr	JENWAY 3540
UV-VIS spektrofotometr	SPECORD 210 Analytic Jena
Odpařovací aparatura	BUCHI Rotavapor R-3
Ultrazvuková lázeň	BANDELIN Sonorex Digitec
Analytické váhy	KERN ABS
UV lampa	HEROLAB
Sušička vzduchu	MASTER
Magnetické míchadlo	IKA-WERKE

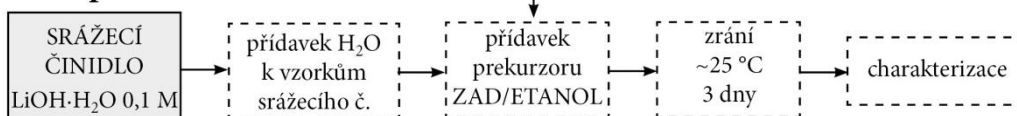
2.2 Sol-gelová syntéza

Postup byl proveden na základě sol-gelové syntézy publikované Špaňhelem a Andersonem [10] s modifikací dle Petrufa [25]. Sol-gelová syntéza byla provedena několika různými postupy z důvodu prověření vlivu postupu na fluorescenci výsledných ZnO koloidů. V první řadě se jednalo o zjištění vlivu pořadí smíchávání reaktantů. Postupy smíchávání jsou uvedeny na Obrázku 11 a následně popsány.

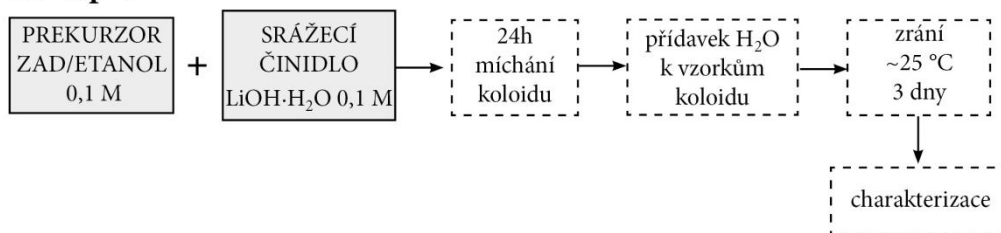
Postup A



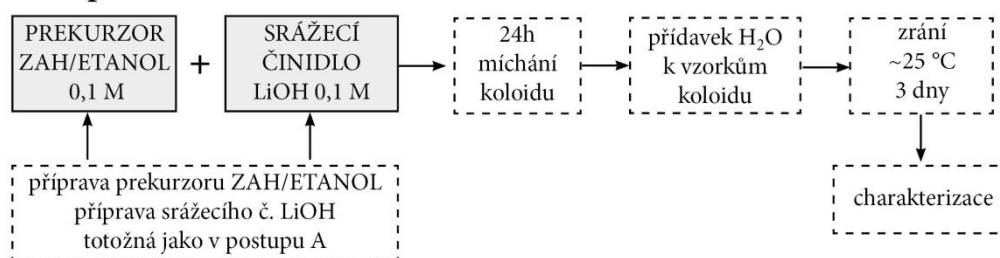
Postup B



Postup C



Postup D



Obrázek 11 Schéma postupů smíchávání výchozích složek: Postup A – ředění prekurzoru vodou; Postup B – ředění reakčního činidla vodou; Postup C – ředění koloidu (ZAD/etanol+LiOH·H₂O/etanol) vodou; Postup D – ředění koloidu (ZAH/etanol+LiOH/etanol) vodou.

Postup A. Sada vzorků byla připravena na základě ředění prekursoru (ZAD/etanol) přídatkem vody s následujícími kroky:

1. Příprava prekursoru ZAD/etanol – Směs o koncentraci 0,1 M ZAD v 100 ml etanolu se nejdříve vložila na 10 minut do ultrazvuku o teplotě 40 °C, kde došlo k částečnému rozpuštění ZAD, přičemž zcela rozpuštěn byl až zhruba po 2 minutách v odpařovacím agregátu. Po rozpuštění začal odpočet času přípravy prekursoru ZAD (180 minut) při teplotě cca 87 °C. Po cca 5 minutách začal roztok vřít a počínaje 9. minutou začalo pozvolné odpařování etanolu. V průběhu syntézy byla teplota v odparce upravována tak, aby maximální množství odpařeného kondenzátu činilo zhruba 1/3 z celého roztoku. Po ukončení procesu následovalo zchlazení směsi pod tekoucí vodou a dolití etanolem do celkového objemu zásobního roztoku $V = 100$ ml.
2. Pro smíchávání s vodou se připravilo 10 vzorků, přičemž každý obsahoval 9 ml prekursoru. Do každého objemu prekursoru se za stálého míchání přidalo určité množství vody, které je uvedeno v Tabulce 3.
3. Srážecí činidlo $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno v 100 ml etanolu v koncentraci 0,1 M v chlazené ultrazvukové lázni.
4. Roztok $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ se v objemu 9 ml přidal do každého vzorku prekursoru s obsahem vody za stálého míchání.
5. Připravené vzorky (A0–A9) se nechaly zrát po dobu tří dnů za stálého míchání na magnetickém míchadle a poté byly charakterizovány pomocí spektrofluorimetru, měřením pH a vodivosti.

Postup B. Sada vzorků byla připravena na základě ředění srážedla LiOH přídatkem vody s následujícími kroky:

1. Příprava $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ – viz dle postupu A. bod 3.
2. Příprava vzorků srážedla ($V_{\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}} = 9$ ml) a ředění přídatkem vody s obsahem dle Tabulky 4.

3. Příprava prekurzoru ZAD/etanol (pro každý vzorek $V_{\text{ZAD}} = 9$ ml) – viz dle postupu A. bod 1. a jeho následné přidání do jednotlivých vzorků srážedla s obsahem vody za stálého míchání.
4. Zrání – dále postup viz A. bod 5.

Postup C. Sada vzorků připravená smísením prekurzoru ZAD/etanol a srážedla $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ s následujícími kroky:

1. Příprava prekurzoru ZAD/etanol (viz A. 1.) a srážedla $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (viz A. 3.) a jejich následné 24h míchání na magnetické míchače.
2. Příprava vzorků ($V_{\text{koloid}} = 18$ ml) a ředění přídavkem vody s obsahem dle Tabulky 5.
3. Zrání – dále postup viz A. bod 5.

Postup D. Použití monohydrátu octanu zinečnatého (ZAH) jako prekurzoru a LiOH jako srážecího činidla při syntéze koloidu ZnO s následujícími kroky:

1. Příprava prekurzoru ZAH/etanol obdobně jako v postupu A. bod 1.) a srážedla LiOH obdobně jako v postupu A. bod 3.) a jejich následné 24h míchání na magnetické míchače.
2. Příprava vzorků ($V_{\text{koloid}} = 9$ ml) a ředění přídavkem vody s obsahem dle Tabulky 6.
3. Zrání – dále postup viz A. bod 5.

2.3 Charakterizace připravených vzorků

Připravené ZnO koloidy byly charakterizovány pomocí následujících metod:

Fluorescenční spektroskopie

Fluorescenční vlastnosti veškerých vzorků byly zjištěny pomocí luminiscenčního spektrometru AMINCO-Bowman Series 2. Čtvercová kyveta z křemenného skla o rozměru 4 mm byla využita při měření spekter. Emisní spektra byla měřena v rozsahu 370–800 nm při excitaci 350 a 360 nm a napětí na fotonásobiči 520 V (vzhledem ke slabé intenzitě bylo napětí upraveno 700 V, konkrétně u vzorku C5 a D5). Každé měření bylo opakováno třikrát a následně softwarově průměrováno. Měření probíhalo při teplotě 25 °C a vzdušné vlhkosti cca 35 %.

Konduktometrie a měření pH

K měření vodivosti i pH sloužil přístroj JENWAY 3540. Vodivost byla zaznamenávána v řádu $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Před měřením pH jednotlivých sad vzorků byl přístroj nejdříve kalibrován pomocí tří kalibračních pufrů (pH = 4; 7; 10). Měření probíhalo při teplotě 25 °C a vzdušné vlhkosti cca 35 %.

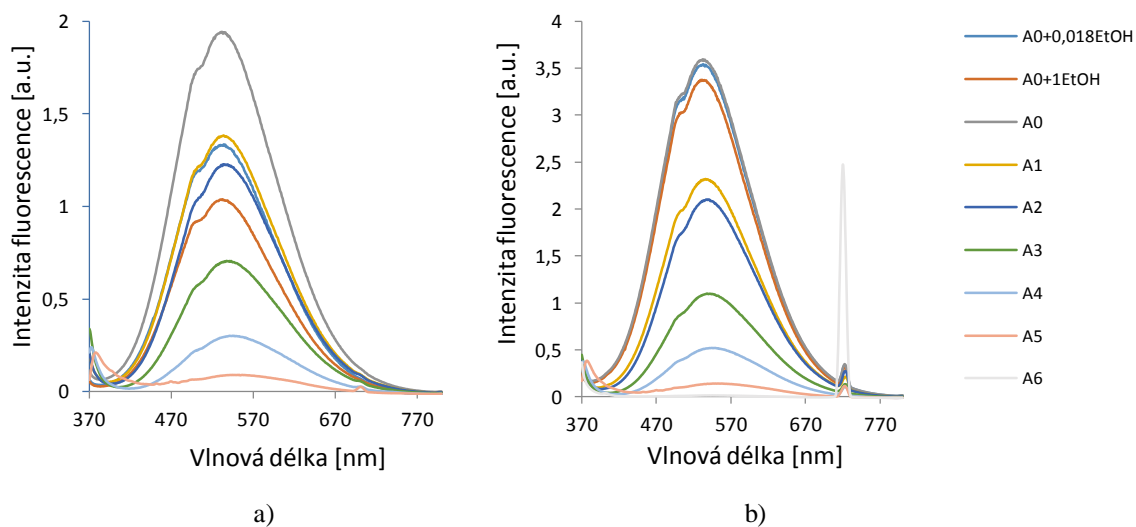
UV-VIS spektrofotometrie

Tato analýza byla provedena pomocí UV-VIS spektrofotometru SPECORD 210 Analytic Jena. Měření spekter proběhlo v rozsahu vlnových délek 190–900 nm, přičemž byla použita křemenná kyveta o tloušťce 1 mm. V prvním kroku byla změřena reference a následně samotný vzorek. Měření bylo provedeno pouze u vzorků označených 0 a 6 připravených pomocí postupů C a D (C0, C6, D0, D6).

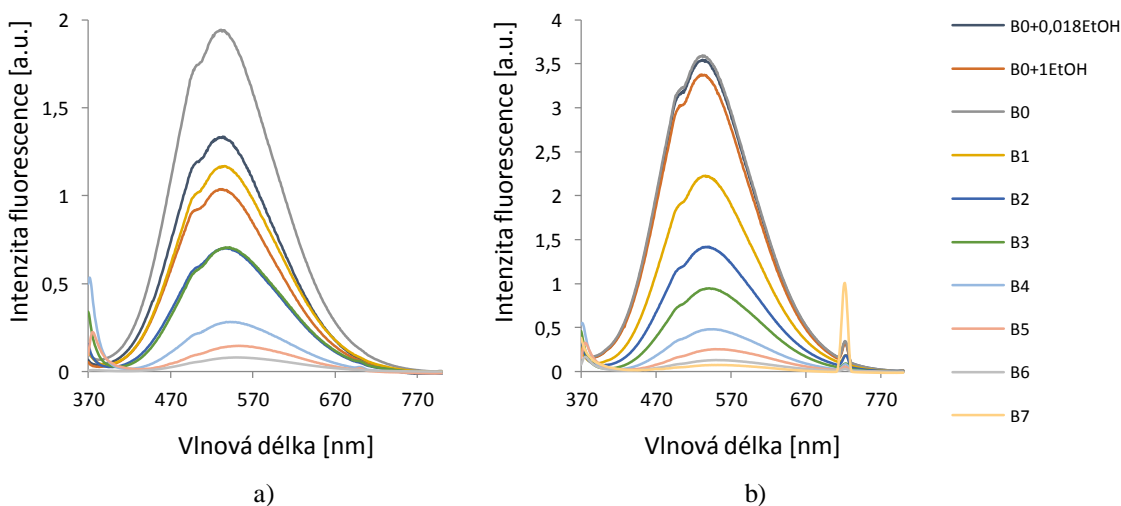
2.4 Výsledky a diskuze

2.4.1 Emisní spektra

Z grafů v Obrázcích 12–15 je patrné, že přidavek vody má vliv na průběh emise. Nejenže se emisní maximum posouvá k delším vlnovým délkám, ale také se mění intenzita fluorescence. Z grafů není odstraněna druhá harmonická vlna, která vzniká v dvojnásobku vlnové délky excitace.



Obrázek 12 Emisní spektra: a) při excitaci 350 nm; b) při excitaci 360 nm (520 V) pro vzorky připravené postupem A.



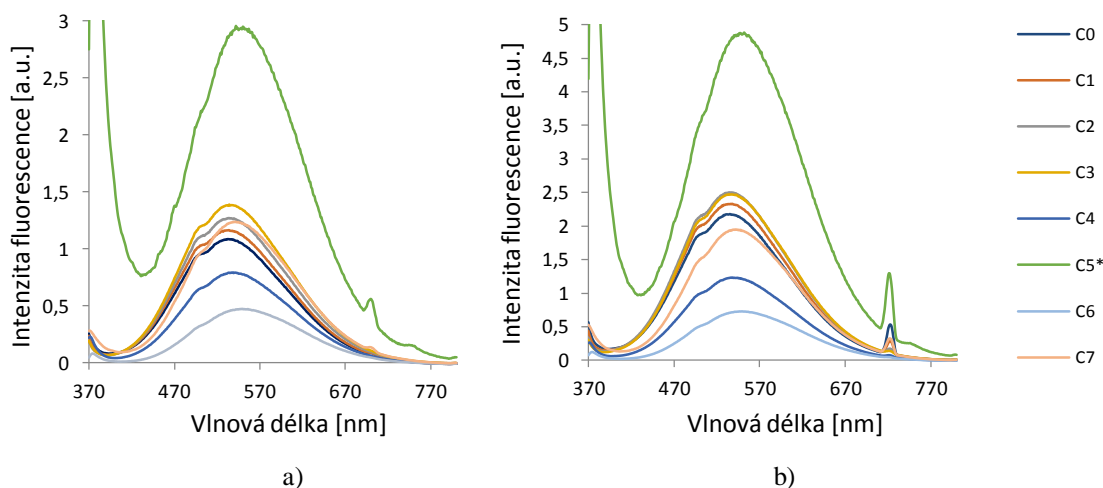
Obrázek 13 Emisní spektra: (a) při excitaci 350 nm; (b) při excitaci 360 nm (520 V) pro vzorky připravené postupem B

U vzorků připravených postupem A (Obrázek 12), tedy ředění prekurzoru ZAD/etanol vodou, intenzita fluorescence se zvyšujícím se přidavkem vody klesala – roztok se stával více turbiditním. Nejvyšší intenzita emise (3,594) při 520 V byla zaznamenána u vzorku A0, který neobsahoval žádnou přidanou vodu. Nejvyšší pík byl při vlnové délce 523 nm, měřený při excitaci 360 nm (Em_{360}). Nejvyšší posun emisního maxima byl naměřen u vzorku A5 a to na 548 nm při excitaci 360 nm (Em_{360}). Konkrétně u tohoto vzorku, by bylo vhodné zvýšit napětí na fotonásobiči, aby posun k delší vlnové délce byl lépe patrný a snadno porovnatelný s jinými vzorky. Vzorky s větším přidavkem vody (A7–A9) nebyly měřitelné – roztoky byly hustě mléčné.

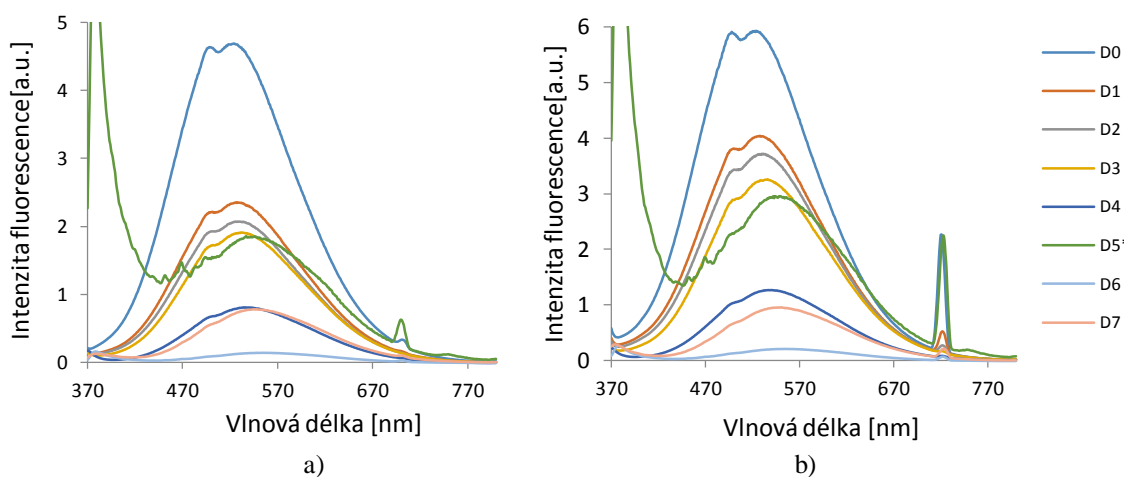
Vzorek A0+0,018EtOH lze porovnat s A1, jelikož je zde ponechána stejná koncentrace, nikoli s použitím vody, ale etanolu. Zatímco u tohoto vzorku nebyl zaznamenán vzhledem k A0 posun emise, ale jen slabý pokles intenzity, u vzorku A1 v porovnání s A0 byl posun o 5 nm a výrazně nižší intenzita fluorescence, což může být vysvětleno vznikající agregací částic v důsledku přidání vody.

Průběh spekter pro vzorky připravené postupem B (Obrázek 13), tedy ředění srážecího činidla $LiOH \cdot H_2O$ /etanol vodou byl obdobný, přičemž největší posun emisního maxima byl zaznamenán vzorkem B7 na 557 nm měřený při excitaci 360 nm (Em_{360}). I u tohoto vzorku by bylo vhodné použít vyšší napětí na fotonásobiči, aby rozdíl v posunu byl evidentní.

Stejně jako v předchozím případě, tak i tady vzorky označené jako B0+0,018EtOH a B0+1EtOH sloužily k porovnání se vzorky B1 a B7. Vzorky B1–B4 v porovnání se vzorky z řady A, vykazovaly nižší intenzitu fluorescence. Další vzorky (B5–B7) se vyznačovaly mnohem menší turbiditou oproti vzorkům z řady A se stejným přidavkem vody. Také roztoky vzorků B8 a B9 byly hustě mléčné, a proto se pomocí spektrofluorimetru dále nevyhodnocovaly. Ukázky některých vzorků jsou v kapitole 2.4.7 a slouží tak k vizuálnímu porovnání.



Obrázek 14 Emisní spektra: (a) při excitaci 350 nm; (b) při excitaci 360 nm (520 V) pro vzorky připravené postupem C (* měřeno při 700 V).



Obrázek 15 Emisní spektra: (a) při excitaci 350 nm; (b) při excitaci 360 nm (520 V) pro vzorky připravené postupem D (* měřeno při 700 V).

V řadě C byl koloid (připraven z ZAD/etanol a $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ /etanol) ředěn vodou a taktéž byl zaznamenán posun do delších vlnových délek. Změna v intenzitách fluorescence byla ale nepravidelná a od předchozích dvou postupů se lišila, což je patrné v Obrázku 14.

Zatímco s přibývajícím množstvím vody docházelo u vzorků připravených dle postupu A a B k snižování intenzity, zde intenzita fluorescence stoupala, a to konkrétně od vzorku C0 až po C3 (viz Obrázek 14 a)). Nejvyšší intenzitu tedy měl vzorek C3 a to 1,389 jemuž odpovídala vlnová délka 526 nm, měřená při excitaci 350 nm (E_{m350}). Dále intenzita fluorescence vzorků C4 a C5 opět klesala (intenzita vzorku C5 byla natolik nízká, že muselo být upraveno napětí na fotonásobiči na

700 V, aby byl patrný posun emisního maxima). Nejvyšší pík byl při excitaci 360 nm (Em_{360}) na 552 nm, tento posun o 30 nm byl také nejdelším posunem této řady. Vzorek C6 se na rozdíl od C5 vyčeřil a nastal tedy i růst intenzity. Stejně tomu bylo i v případě vzorku C7, tento vykazoval dokonce ještě větší intenzitu a dostal se téměř na úroveň intenzity fluorescence vzorku C2. Vzorky C8 a C9 nebylo možné analyzovat, roztoky byly opět hustě mléčné a nevykazovaly fluorescenci. Podobného průběhu ve změnách intenzit se dostalo i při opakování této řady.

Poslední postup D byl zaměřen na ředění koloidu (ZAH/etanol + LiOH/etanol) vodou. Zde intenzita fluorescence u vzorků D0–D4 postupně klesala, jak je patrné v Obrázku 15. Vzorek D5 opět vykazoval velmi slabou luminiscenci, a proto byl měřen při napětí 700 V. Stejně tak i intenzita fluorescence vzorků D6 a D7 znovu vzrostla podobně jako v předchozím postupu. Největší posun emisního maxima byl zaznamenán u vzorku D6, jehož nejvyšší pík byl při vlnové délce 565 nm měřený při excitaci 350 nm (Em_{350}). Rozdíl mezi maximy vzorku D0 a D6 činil téměř 56 nm. Stejně jako v předchozí řadě i zde se při opakování docílilo podobných výsledků.

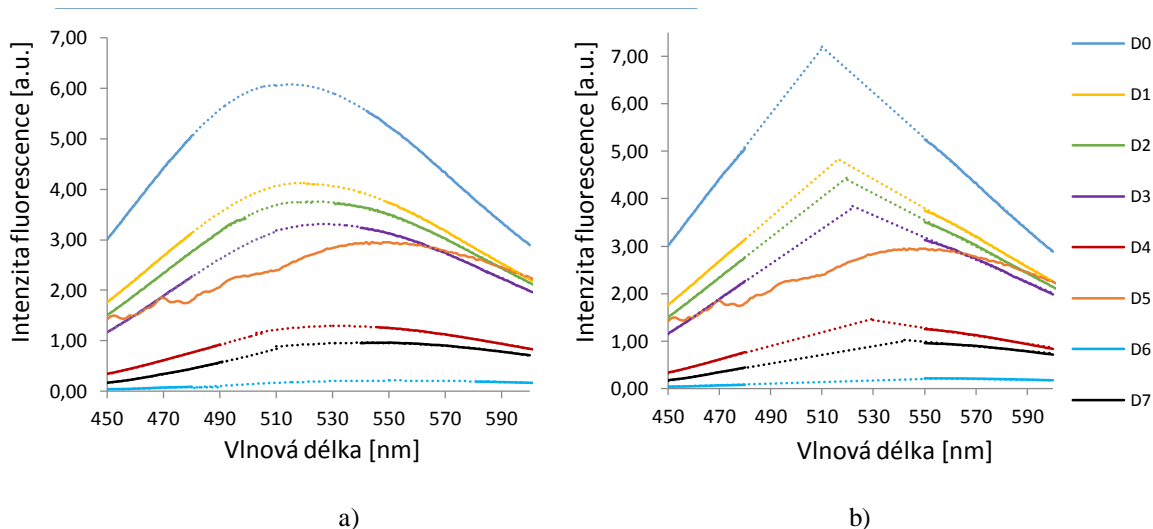
2.4.2 Korekce emisních spekter

Při měření emisních spekter byla zjištěna chyba přístroje. Proto proběhla korekce, která spočívala v proložení jednotlivých křivek spojnicí trendu (polynomem 3) a poté se pro zjednodušení provedlo také proložení pomocí lineární funkce. Postup byl následující: Vybrala se pouze část křivky z levého i pravého ramene, obě se proložily lineární funkcí a pomocí rovnice křivky (9) se zjistila maximální vlnová délka emisního spektra. V tomto případě ale nebylo možné porovnávat intenzitu fluorescence.

$$ax + b = cx + d \quad (9)$$

Kde x představuje vlnovou délku emisního maxima; a , b jsou parametry 1. rovnice a c , d parametry 2. rovnice.

V případě vzorků D5 nebylo možné postupovat stejným způsobem, jelikož levá část křivky měla jiný průběh, který lze vidět na Obrázku 15. Ten byl nejspíše zapříčiněn zvýšeným napětím na fotonásobiči z důvodu velmi slabé intenzity. Proto byla vlnová délka, zjištěná pomocí fluorimetru, ponechána a zůstala jako výchozí.

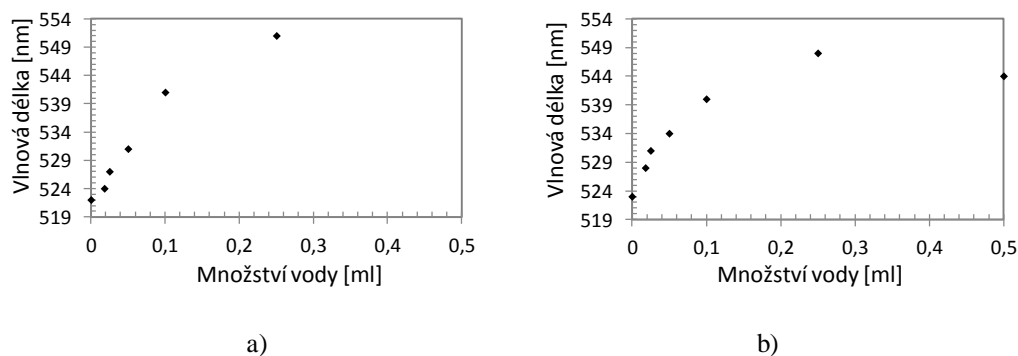


Obrázek 16 Korekce emisních spekter pomocí: (a) polynomické funkce; (b) lineární funkce pro vzorky připravené postupem D.

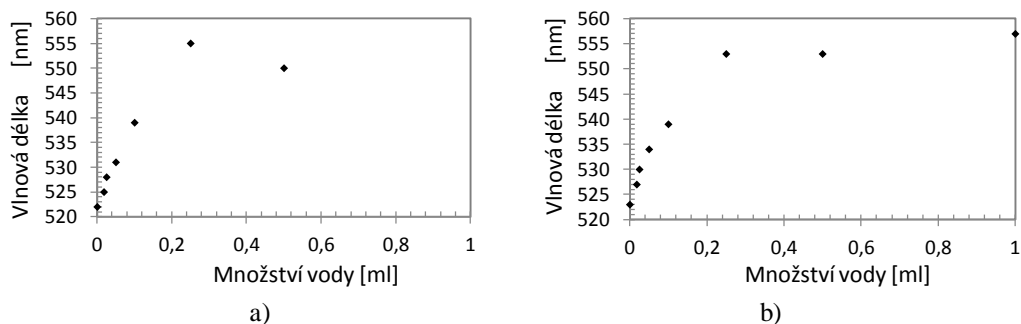
2.4.3 Posun emisních maxim

Z hlediska přehlednosti jsou v této kapitole graficky znázorněny posuny emisních maxim v závislosti na přidané vodě.

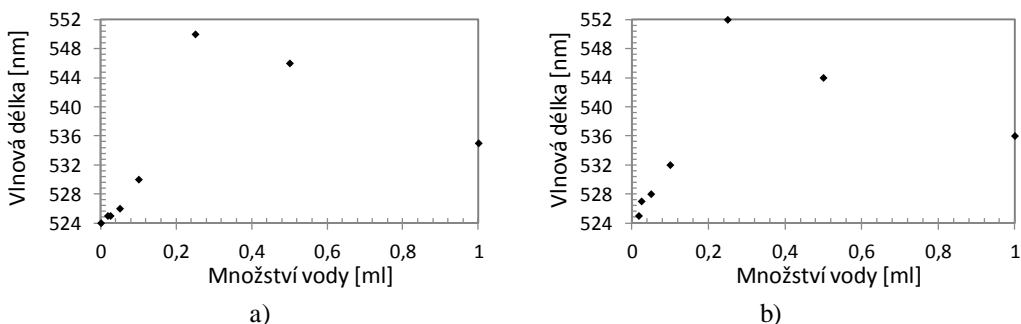
Obecně lze říci, že přidavek vody do určitého množství způsobuje posun emisního maxima k vyšším vlnovým délkám, dochází tedy k růstu částic. Při dalším zvyšování množství přidané vody dochází u většiny připravených vzorků k poklesu hodnoty vlnové délky emisního maxima. V tomto případě lze předpokládat, že již nedochází k růstu částic jako takových, ale dochází k jejich agregaci (aglomeraci), tedy ke shlukování. Také proto jsou roztoky těchto vzorků silně turbiditní až hustě mléčné.



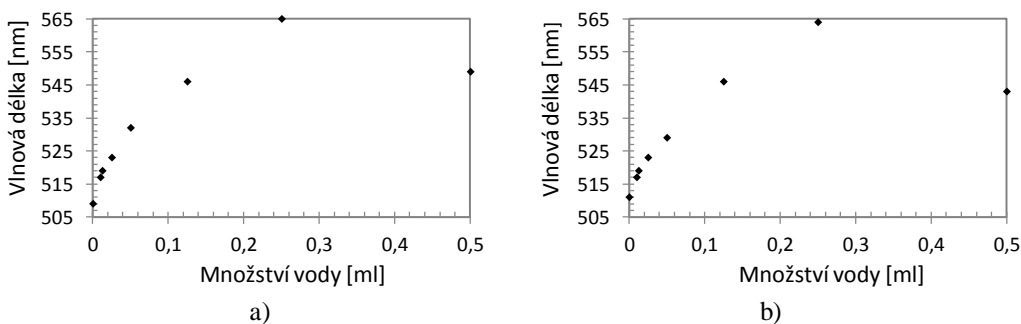
Obrázek 17 Posun emisních maxim: a) při excitaci 350 nm; b) 360 nm pro vzorky připravené postupem A.



Obrázek 18 Posun emisních maxim: a) při excitaci 350 nm; b) 360 nm pro vzorky připravené postupem B.



Obrázek 19 Posun emisních maxim: a) při excitaci 350 nm; b) 360 nm pro vzorky připravené postupem C.

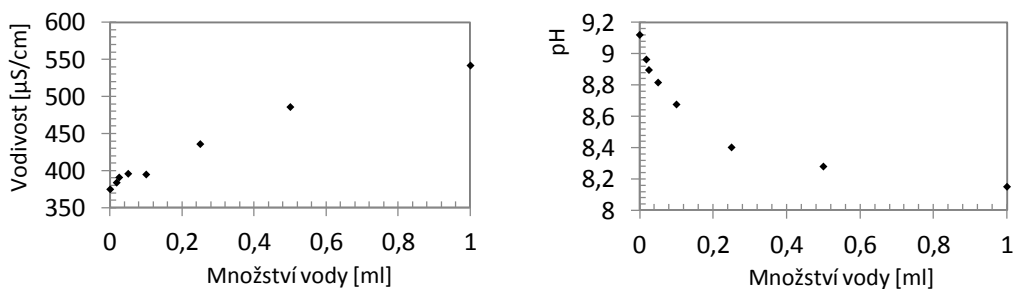


Obrázek 20 Posun emisních maxim: a) při excitaci 350 nm; b) 360 nm pro vzorky připravené postupem D.

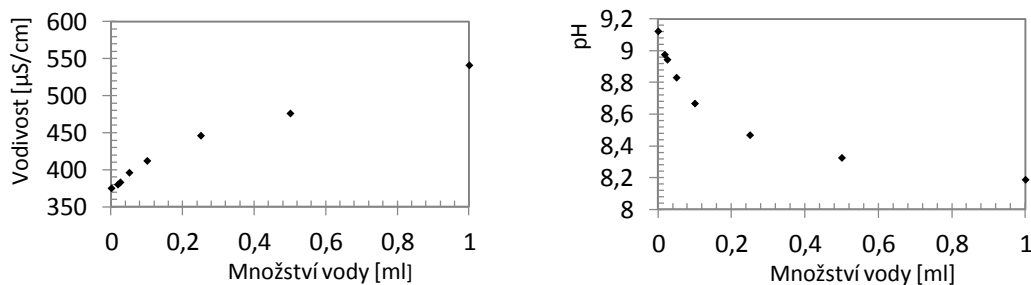
2.4.4 Stanovení pH a vodivosti

Vodivost se množstvím přidané vody postupně zvyšovala, což je patrné u všech připravených vzorků a může být vysvětlen právě vyšším obsahem vody, ve kterém se snáze rozpouští ZAD (ZAH) i LiOH.

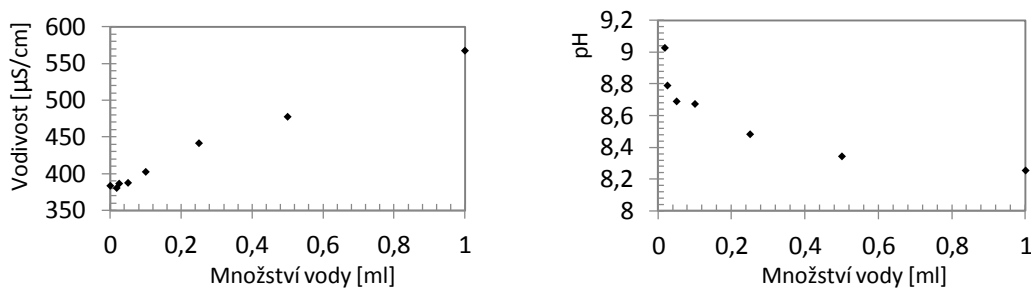
Vzhledem k použitému množství hydroxidu je pH zásadité. Z hlediska měření pH dochází k jeho poklesu se zvyšujícím množstvím přidané vody.



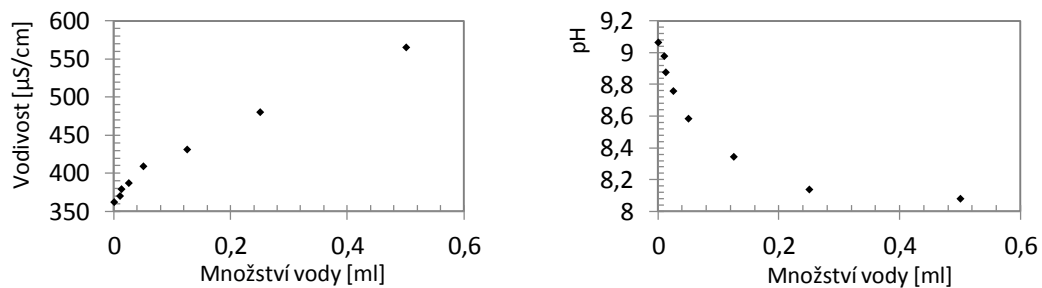
Obrázek 21 Stanovení vodivosti a pH na množství přidané vody pro vzorky připravené postupem A.



Obrázek 22 Stanovení vodivosti a pH na množství přidané vody pro vzorky připravené postupem B.



Obrázek 23 Stanovení vodivosti a pH na množství přidané vody pro vzorky připravené postupem C.

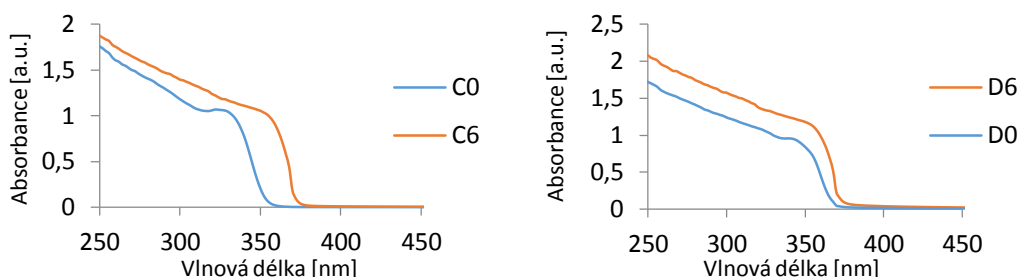


Obrázek 24 Stanovení vodivosti a pH na množství přidané vody pro vzorky připravené postupem D.

2.4.5 UV-VIS spektrofotometrie

Spektrální analýza pomocí UV-VIS spektrofotometru byla provedena na vzorcích připravených postupem C a D, vždy u dvou konkrétních vzorků (C0, C6, D0, D6). Tyto byly vybrány z důvodu posunu emisního maxima k delší vlnové délce, zjištěných pomocí spektrofluorimetru z předcházejícího měření. Tato změna fluorescence byla také pozorovatelná pouhým okem při pozorování pod UV lampou.

Rozdíly v zaznamenaných spektrech lze vidět v posunu jejich píku absorpance. Absorbance se měřila od počátku inflexního bodu, který byl v případě C0 na 314 nm a u C6 na 338 nm. Inflexní bod vzorku D0 je při 332 nm a u vzorku D6 na 344 nm. Hodnoty absorpance jsou uvedeny v Tabulkách 5 a 6.



Obrázek 25 UV-VIS spektrofotometrie připravených vzorků postupem C a D, sledování vzorků bez přidavku vody (C0, D0) a vzorků s danou koncentrací vody (C6, D6).

Vzhledem k posunu absorpance, lze uvažovat změny velikostí nanočástic ZnO v důsledku přidání vody. Tuto velikost částic r [26] lze vypočítat podle následujícího vztahu:

$$r \text{ (nm)} = \frac{-0,3049 + \sqrt{-26,23012 + 10240,72/\lambda_p \text{ (nm)}}}{-6,3829 + 2483,2/\lambda_p \text{ (nm)}} \quad (10)$$

Kde λ_p je vlnová délka absorpance v nm. Tato zjednodušená rovnice byla odvozena z hmotnostního modelu, který je popsán v článku [26]. V našem případě by se velikost částic, připravených postupem C, výpočtem dle rovnice (10) změnila z 3,19 na 4,23 nm, v případě postupu D z 3,62 na 4,35 nm. Tuto skutečnost o změně ve velikosti částic by bylo vhodné ještě prověřit pomocí zobrazovací metody jako je např. AFM – mikroskopie atomárních sil, nebo TEM.

2.4.6 Shrnutí výsledků

V následující kapitole jsou shrnuty veškeré měřené výsledky všech připravených vzorků uvedených v Tabulkách 3–6.

Z důvodu vysoké turbidity až mléčného zakalení nejsou uvedena data měření z fluorescenční spektroskopie u vzorků vysoce ředěných vodou. V Tabulce 3, 4 vzorky A0+EtOH0,018 resp. B0+EtOH0,018 slouží k porovnání se vzorky A1 a B1, jelikož je zachována stejná koncentrace přídavkem etanolu nikoli vody. Stejně tak je to i v případě vzorků A0+EtOH1 resp. B0+EtOH1, které naopak slouží k porovnání se vzorky A7 resp. B7. V Tabulkách 5, 6 je vzorek C5 a D5 měřen při zvýšeném napětí na fotonásobiči a to konkrétně při 700 V. Důvodem byla velmi slabá intenzita fluorescence, kterou tyto dva připravené vzorky vždy vykazovaly.

Hodnota pH se zvyšujícím se přídavkem vody snižovala a vodivost naopak narůstala (Tabulky 3–6). Tyto hodnoty u vzorků A0+EtOH1 i B0EtOH1 nebyly měřeny. Uvedené hodnoty emisních maxim při excitaci 350 a 360 nm (Em_{350} a Em_{360}) jsou již po provedené korekci dat. Přidaným množstvím vody tedy docházelo k jeho posunu k vyšším vlnovým délkám, příčinou byl pravděpodobně růst částic. Nejdelší posun emisního maxima byl docílen ředěním koloidu ve složení ZAH/etanol a LiOH/etanol, konkrétně z 509 nm na 565 nm, viz Tabulka 6. Emisní spektra v tomto případě byla měřena při excitaci 350 nm (Em_{350}). Nejmenší posun emisních spekter byl zaznamenán u vzorků připravených postupem A, tedy ředění prekurzoru ZAD vodou. Emise se v tomto případě posunula z 523 nm na 548 nm, při excitaci 360 nm (Em_{360}), viz Tabulka 3. Přidáním většího množství vody docházelo v důsledku agregace částic k vzniku turbidity až mléčného zakalení. Byl také zaznamenán posun emisního maxima k nižším vlnovým délkám.

Výsledky intenzit fluorescence jsou v našem případě pouze relativní, vzhledem k přístrojově zanesené chybě měření emisních spekter. Je ale zřejmé, že přídavkem vody docházelo k jejímu poklesu (Tabulka 3, 4). U vzorků připravených postupem C, tedy ředění koloidu (ZAD/etanol + LiOH·H₂O/etanol) se intenzita měnila nepravidelně s množstvím přidané vody (Tabulka 5). Podobných výsledků, co se změny v intenzitách fluorescence týče, bylo dosaženo i při opakování experimentu.

UV-VIS spektra byla zaznamenána pro vzorky C0, C6 a D0, D6 jako porovnání hydratovaných × nehydratovaných prekurzorů. V rámci analýzy byl

hodnocen i vliv přidavku vody na velikost částic pomocí rovnice (10). V případě vzorků připravených postupem C došlo po přidavku vody o nárůst velikosti z 3,19 na 4,23 nm; v případě vzorků D pak z 3,62 na 4,35 nm.

Tabulka 3 Obsah vody, stanovení pH a vodivosti, emisní maximum (Em_{360}) při 360 nm, excitace (Ex) při této vlnové délce a intenzita (I). Dále Emisní maximum (Em_{350}) při 350 nm, excitace a intenzita pro vzorky připravené postupem A.

Vzorek	Obsah vody [ml]	pH	Vodivost [μ S/cm]	Em_{360} [nm]	Ex [nm]	I	Em_{350} [nm]	Ex [nm]	I
A0+EtOH0,018	0,000	9,101	368	523	359	3,544	522	359	1,336
A0+EtOH1	0,000	-	-	523	360	3,376	522	359	1,037
A0	0,000	9,122	375	523	359	3,594	522	359	1,943
A1	0,018	8,965	384	528	359	2,321	524	360	1,383
A2	0,025	8,898	391	531	361	2,096	527	361	1,223
A3	0,050	8,818	396	534	362	1,104	531	362	0,707
A4	0,100	8,678	395	540	364	0,521	541	364	0,302
A5	0,250	8,404	436	548	369	0,142	551	369	0,090
A6	0,500	8,282	486	544	367	0,013	-	-	-
A7	1,000	8,153	542	-	-	-	-	-	-
A8	8,000	-	-	-	-	-	-	-	-
A9	16,000	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabulka 4 Obsah vody, stanovení pH a vodivosti, emisní maximum (Em_{360}) při 360 nm, excitace (Ex) při této vlnové délce a intenzita (I). Dále Emisní maximum (Em_{350}) při 350 nm, excitace a intenzita pro vzorky připravené postupem B.

Vzorek	Obsah vody [ml]	pH	Vodivost [μ S/cm]	Em_{360} [nm]	Ex [nm]	I	Em_{350} [nm]	Ex [nm]	I
B0+ EtOH0,018	0,000	9,101	368	523	359	3,544	522	359	1,336
B0+ EtOH1	0,000	-	-	523	360	3,376	522	359	1,037
B0	0,000	9,122	375	523	359	3,594	522	359	1,943
B1	0,018	8,975	380	527	360	2,229	525	360	1,168
B2	0,025	8,943	383	530	361	1,420	528	361	0,701
B3	0,050	8,830	396	534	362	0,946	531	362	0,707
B4	0,100	8,667	412	539	364	0,482	539	364	0,281
B5	0,250	8,468	446	553	366	0,253	555	365	0,145
B6	0,500	8,325	476	553	367	0,127	550	367	0,078
B7	1,000	8,187	541	557	365	0,076	-	-	-
B8	8,000	-	-	-	-	-	-	-	-
B9	16,000	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabulka 5 Obsah vody, stanovení pH a vodivosti, emisní maximum (Em_{360}) při 360 nm, excitace (Ex) při této vlnové délce a intenzita (I). Dále Emisní maximum (Em_{350}) při 350 nm, excitace, intenzita a absorbance (A) pro vzorky připravené postupem C.

Vzorek	Obsah vody [ml]	pH	Vodivost [μ S/cm]	Em_{360} [nm]	Ex [nm]	I	Em_{350} [nm]	Ex [nm]	I	A [nm]
C0	0,000	9,207	383	522	362	2,177	524	362	1,084	326
C1	0,018	9,025	380	525	362	2,333	525	362	1,164	-
C2	0,025	8,788	386	527	362	2,497	525	362	1,271	-
C3	0,050	8,688	387	528	363	2,475	526	363	1,389	-
C4	0,100	8,672	402	532	365	1,237	530	365	0,795	-
C5	0,250	8,481	441	552*	368*	4,886*	550*	368*	2,952*	-
C6	0,500	8,342	477	544	368	0,731	546	368	0,476	354
C7	1,000	8,253	567	536	365	1,951	535	365	1,236	-
C8	8,000	7,544	789	-	-	-	-	-	-	-
C9	16,000	7,115	774	-	-	-	-	-	-	-

*měřeno při 700 V

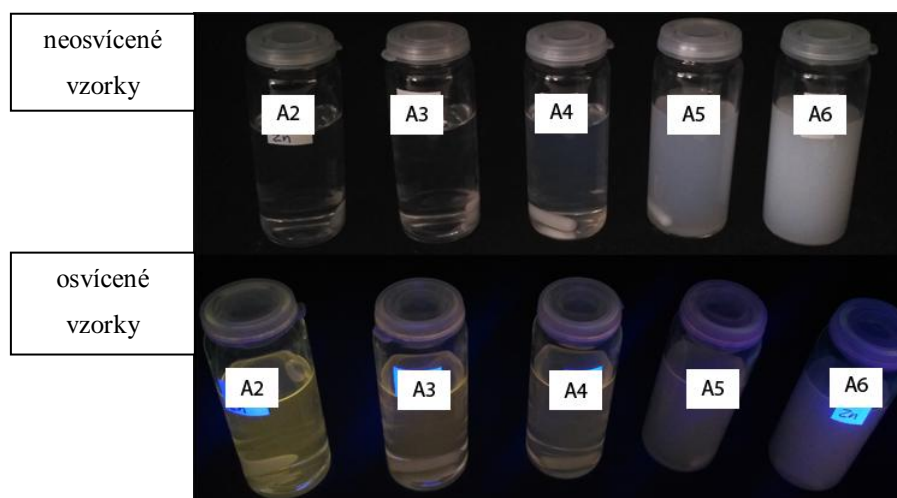
Tabulka 6 Obsah vody, stanovení pH a vodivosti, emisní maximum (Em_{360}) při 360 nm, excitace (Ex) při této vlnové délce a intenzita (I). Dále Emisní maximum (Em_{350}) při 350 nm, excitace, intenzita a absorbance (A) pro vzorky připravené postupem D.

Vzorek	Obsah vody [ml]	pH	Vodivost [μ S/cm]	Em_{360} [nm]	Ex [nm]	I	Em_{350} [nm]	Ex [nm]	I	A [nm]
D0	0,000	9,063	362	511	356	5,928	509	356	4,688	340
D1	0,010	8,977	370	517	362	4,045	517	362	2,351	-
D2	0,0125	8,875	379	519	363	3,715	519	363	2,075	-
D3	0,025	8,757	387	523	363	3,266	523	363	1,914	-
D4	0,050	8,583	409	529	364	1,271	532	364	0,811	-
D5	0,125	8,343	431	550*	368*	2,952*	546*	368*	1,852*	-
D6	0,250	8,137	480	564	370	0,210	565	370	0,135	356
D7	0,500	8,079	565	543	365	0,958	549	365	0,780	-
D8	4,000	7,753	778	-	-	-	-	-	-	-
D9	8,000	7,154	743	-	-	-	-	-	-	-

*měřeno při 700 V

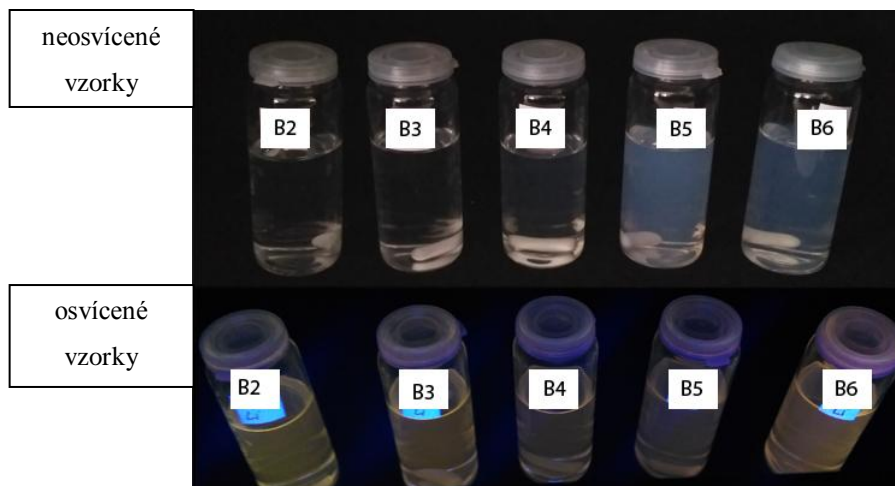
2.4.7 Pozorování připravených vzorků

Vzorky připravené ředěním prekurzoru ZAD/etanol vodou (Postup A) vykazují postupný pokles intenzity fluorescence. S přibývajícím množstvím přidané vody roste také turbidita roztoků až vzniká hustě mléčný kal, jak je patrné v Obrázku 26 v horní řadě. Změna barvy fluorescence je patrná již mezi vzorkem A2 a A3, které od sebe dělí 25 μ l vody. Osvětlené vzorky (Obrázek 26 dolní řada) jsou pozorovány UV lampou při vlnové délce 360 nm.



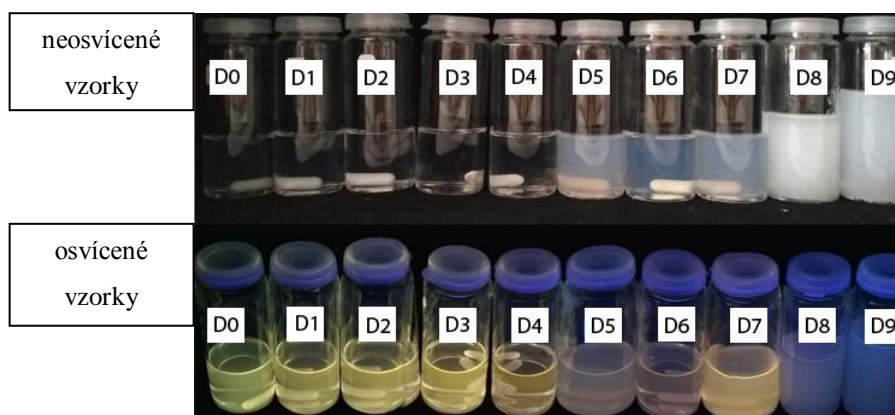
Obrázek 26 Ukázka vzorků připravených postupem A.

V porovnání vzorky připravené ředěním srážecího činidla $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ /etanol vodou (Postup B) se vyznačují podstatně nižší turbiditou (Obrázek 27 horní řada) na rozdíl od vzorků připravených postupem A při zachování stejného množství výchozích reaktantů i přidané vody. Příkladem může být 6. vzorek, který je v řadě B sice turbiditní, ale pod UV lampou vykazuje jasnou změnu barvy fluorescence. Naproti tomu 6. vzorek z řady A je mléčně zakalený a pod UV zářením nevykazuje téměř žádnou fluorescenci. Naopak intenzita luminiscence vzorků z řady B, konkrétně tedy vzorky B2 a B3, je o něco nižší vzhledem A2 a A3.



Obrázek 27 Ukázka vzorků připravených dle postupu B.

Výsledkem ředění koloidu (postup D, ZAH/etanol + LiOH/etanol) vodou je škála vzorků s minimální turbiditou. Vzorky turbiditní vykazují fluorescence (D5–D7). Vzorky, jejichž roztoky jsou silně zakaleny, nevykazují žádnou fluorescence pod UV zářením, jak je patrné v Obrázku 28 v dolní řadě. Vzorky D0–D4, u kterých nebyla zaznamenána turbidita se vyznačují jasnou intenzitou a postupnou změnou barvy fluorescence. Zlom nastává vzorkem D5, u kterého je také zaznamenána změna barvy, roztok je ale silně turbiditní a intenzita luminiscence velmi slabá. Vzorek D6 i přesto, že obsahuje větší množství přidané vody, je méně turbiditní a i jeho intenzita fluorescence pod UV lampou je vyšší v porovnání s D5. Vzorek D7 i přes jeho poměrně silnou turbiditu vykazuje v důsledku UV záření jasnou intenzitu fluorescence. Obdobných výsledků bylo docíleno přípravou vzorků dle postupu C.



Obrázek 28 Ukázka vzorků připravených dle postupu D.

ZÁVĚR

Z dostupných zdrojů bylo zjištěno, že metoda přípravy i přidavek vody má vliv na výslednou morfologii částic ZnO. Cílem této bakalářské práce bylo proto prověřit vliv přidavku vody na vlastnosti koloidů ZnO připravených pomocí sol-gelové syntézy a to na základě různých postupů mísení reaktantů s vodou.

Experimentálními pokusy bylo zjištěno, že přidavek vody do určitého množství způsobuje růst částic ZnO. Tento růst částic se projevil v posunu emisního spektra k delším vlnovým délkám. Přidáním většího množství vody pak docházelo k postupnému vzniku agregátů těchto částic, což se projevilo vznikem turbidity. Emise těchto vzorků se dále k delším vlnovým délkám neposouvala, naopak byl zaznamenán posun k nižším vlnovým délkám. Přidavkem nadměrného množství vody se tvořil hustě mléčný kal a fluorescence zcela ustala.

Z hlediska různého postupu mísení reaktantů, bylo nejméně vhodné ředění prekurzoru ZAD/etanol vodou s následným přidáním srážecího činidla LiOH·H₂O/etanol. ZAD na sebe lépe váže vodu, a proto tento systém mísení vedl k rychlému vytvoření zákalu, což znemožnilo měření fluorescence. Ostatními postupy mísení se docílilo podobných vlastností týkajících se posunu emisního spektra a to konkrétně z 524 nm (± 2 nm) na 554 nm (± 3 nm).

Systémem ZAH + LiOH lze ze začátku teoreticky dosáhnout menších částic v porovnání se ZAD + LiOH·H₂O, kdy maximální hodnota emisního spektra u vzorku D0 je již při 509 nm, tato vlnová délka byla naměřena při excitaci 350 nm (Em_{350}). Důvodem by mohla být již zmíněná voda, která není obsažena v krystalických mřížkách reaktantu a nedochází proto k samovolnému růstu krystalů oxidu zinečnatého. Výsledky z UV-VIS na základě výpočtu pomocí rovnice (10) menší velikost částic u toho systému neprokázaly.

Dále bylo zjištěno, že se zvyšujícím se přidavkem vody postupně vzrůstala vodivost, pH roztoků se naopak snižovalo. Stejný průběh byl zaznamenán u všech připravených vzorků bez ohledu na způsob mísení reaktantů s vodou.

Závěrem tedy bylo prokázáno, že přidavek vody ovlivňuje výsledné vlastnosti koloidů oxidu zinečnatého, jak z hlediska optických vlastností, tak z hlediska vodivosti i pH výsledných roztoků.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] LEITNER, Jindřich a David SEDMIDUBSKÝ. Příprava, vlastnosti a využití nanostrukturovaného ZnO. *Chemické Listy*. 2016, **110**, 406–417.
- [2] KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, Agnieszka a Teofil JESIONOWSKI. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials* [online]. 2014, **7**(4), 2833–2881. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma7042833
- [3] UMAR, Ahmad a Yoon-Bong HAHN, ed. *Metal oxide nanostructures and their applications*. Los Angeles, Calif: American Scientific Publ, 2010. Nanotechnology book series, 25. ISBN 978-1-58883-170-5.
- [4] BALACHANDRAN, Prasanna V., James THEILER, James M. RONDINELLI a Turab LOOKMAN. Materials Prediction via Classification Learning. *Scientific Reports* [online]. 2015, **5**(1) [vid. 2017-07-30]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep13285
- [5] ASHRAFI, A. a C. JAGADISH. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *Journal of Applied Physics* [online]. 2007, **102**(7), 71101. ISSN 0021-8979, 1089-7550. Dostupné z: doi:10.1063/1.2787957
- [6] SOKOLOV, P. S., A. N. BARANOV, Zh. V. DOBROKHOTOV a V. L. SOLOZHENKO. Synthesis and thermal stability of cubic ZnO in the salt nanocomposites. *Russian Chemical Bulletin* [online]. 2010, **59**(2), 325–328. ISSN 1066-5285, 1573-9171. Dostupné z: doi:10.1007/s11172-010-0082-7
- [7] HOSOKAWA, Masuo. *Nanoparticle technology handbook* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2007 [vid. 2017-07-30]. ISBN 978-0-444-53122-3. Dostupné z: <http://0-www.sciencedirect.com.fama.us.es/science/book/9780444531223>
- [8] <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1371>. 2017.
- [9] HLAVÁČEK, Antonín a Petr SKLÁDAL. Kvantové tečky: příprava, konjugace a využití v bioanalytické chemii a biologii. *Chemické Listy*. 2011, **105**, 611–615.
- [10] SPANHEL, Lubomir a Marc A. ANDERSON. Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1991, **113**(8), 2826–2833. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja00008a004
- [11] BAHNEMANN, Detlef W., Claudius. KORMANN a Michael R. HOFFMANN. Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1987, **91**(14), 3789–3798. ISSN 0022-3654, 1541-5740. Dostupné z: doi:10.1021/j100298a015
- [12] MEULENKAMP, Eric A. Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 1998, **102**(29), 5566–5572. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Dostupné z: doi:10.1021/jp980730h
- [13] LIAO, Yuan, Xianliang ZHOU, Xuewu XIE a Qingxuan YU. The effects of solvents on the highly oriented ZnO films prepared using sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2013, **24**(11), 4427–4432. ISSN 0957-4522, 1573-482X. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-013-1420-y

- [14] SAKOHARA, Shuji, Masahiro ISHIDA a Marc A. ANDERSON. Visible Luminescence and Surface Properties of Nanosized ZnO Colloids Prepared by Hydrolyzing Zinc Acetate. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 1998, **102**(50), 10169–10175. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Dostupné z: doi:10.1021/jp982594m
- [15] ILYAS, S. U., R. PENDYALA a N. MARNENI. Dispersion behaviour and agglomeration effects of zinc oxide nanoparticles in ethanol–water mixtures. *Materials Research Innovations* [online]. 2014, **18**(sup6), S6-179-S6-183. ISSN 1432-8917, 1433-075X. Dostupné z: doi:10.1179/1432891714Z.000000000953
- [16] LIPPAY, Josef. Využití fluorescenční spektroskopie ve studiu látek tvořících aerosol. *Brno: Vysoké učení technické v Brně - Fakulta Technologická*. 2011, 40.
- [17] KAPLANOVÁ, Marie. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. ISBN 978-80-254-4230-2.
- [18] KLOBÁSKA, David. Využití fluorescenční spektroskopie a mikroskopie v biomedicínské a technické praxi. *Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně - Fakulta Technologická*. 2007, 73.
- [19] <http://www.ibs.fr/research/research-groups/dynamics-and-kinetics-of-molecular-processes-group-m-weik/pixel/photophysics-of-fluorescent/article/photophysics-of-fluorescent>. 2017.
- [20] <http://labguide.cz/fluorochromy/>. 2017.
- [21] HEJSKOVÁ, Veronika. UV/VIS spektrofotometrie a možnosti jejího využití v rámci vzdělávání učitelů chemie. *Praha: Karlova Univerzita - Fakulta Pedagogická*. 2016, 107.
- [22] <http://slideplayer.cz/slide/5620018/>. 2017.
- [23] MALIJEVSKÝ, Anatol. *Breviář z fyzikální chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000. ISBN 978-80-7080-403-2.
- [24] <https://cs.wikipedia.org/wiki/PH>. 2017.
- [25] PETRUF, Kristián a Petr NĚMEC. Synthesis and characterization of zinc oxide colloids with tuneable luminescence. In: *5th International Colloids Conference*. 2015.
- [26] TALAM, Satyanarayana, Srinivasa Rao KARUMURI a Nagarjuna GUNNAM. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles. *ISRN Nanotechnology* [online]. 2012, **2012**, 1–6. ISSN 2090-6072. Dostupné z: doi:10.5402/2012/372505

