

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Pokročilé syntézní techniky přípravy  $\text{ZrO}_2$  s vysokým specifickým povrchem  
Karel Macek

Bakalářská práce  
2019

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2018/2019

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Karel Macek**  
Osobní číslo: **C16034**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Název tématu: **Pokročilé syntézní techniky přípravy  $ZrO_2$  s vysokým specifickým povrchem**  
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

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

1. Prostudujte literární zdroje a vyhledejte informace o možnostech syntézy porézních  $ZrO_2$  nosičů a shrňte dosavadní znalosti.
2. Na základě zjištěných informací z literárních zdrojů navrhnete způsob syntézy  $ZrO_2$  materiálů pomocí anorganických prekurzorů  $ZrO_2$  a silikátových matic s vyvinutou vnitřní porozitou jako tzv. "hard-template".
3. Po konzultaci s vedoucím práce provedte sérii syntéz  $ZrO_2$  materiálů pomocí předložených silikagelů a mesoporézních silik typu SBA-15.
4. Připravené materiály podrobte základní strukturní charakterizaci fyzikální adsorpcí dusíku pro určení porozity a specifického povrchu, elektronovou mikroskopií pro určení morfologie a rentgenovou difrakcí pro určení krystalinity částic.
5. Shrňte získané výsledky, zhodnoťte je, porovnejte a diskutujte s již publikovanými informacemi z odborných literárních zdrojů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

**prof. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.**

Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen 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

Karel Macek

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych poděkoval prof. Ing. Romanovi Bulánkovi Ph. D. za jeho odborné vedení, cenné rady a sdílené zkušenosti, jak při práci v laboratoři a konzultacích, tak při vypracovávání bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval všem ochotným pracovníkům katedry fyzikální chemie, kteří mi jakkoli při práci poradili či pomohli.

V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině a přátelům za podporu během celého studia.

Na tomto místě bych také rád poděkoval za podporu z grantů LM2015082 z Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky a Evropský fond pro regionální rozvoj „Modernizace a upgrade infrastruktury CEMNAT“ (No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_013/0001829).

## **ANOTACE**

Tato práce se zabývá přípravou oxidu zirkoničitého s vysokým specifickým povrchem pro použití zejména v oblasti nosičů katalyzátorů a dalších aplikací benefitujících z této vlastnosti. Pro syntézu využívá metodu „hard-template“ z anorganických prekurzorů, kde strukturu definující činidla zastupují porézní struktury oxidu křemičitého. Připravené vzorky byly analyzovány pomocí fyzikální adsorpce dusíku, SEM a EDX.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

porézní materiál, nosič katalyzátoru, oxid zirkoničitý, specifický povrch, SBA-15, silikagely, hard-template, chemická depozice, impregnace

## **TITLE**

Advanced synthesis of high surface area ZrO<sub>2</sub>

## **ANNOTATION**

This work deals with preparation of zirconium dioxide with high surface area, for use as catalyst supports and other applications. Synthesis was carried out with hard-template method, using inorganic precursors and porous silicon dioxide structures as templating agent. Prepared samples were analyzed by physical adsorption of nitrogen, SEM and EDX.

## **KEYWORDS**

porous material, catalyst support, zirconium dioxide, specific surface area, SBA-15, silica gels, hard template, chemical deposition, impregnation

# OBSAH

<b>Seznam ilustrací a tabulek .....</b>	<b>8</b>
<b>0 Úvod .....</b>	<b>9</b>
0.1 ZrO <sub>2</sub> jako katalyzátor .....	11
0.2 ZrO <sub>2</sub> jako nosič katalyzátoru .....	11
<b>1 Teoretická část .....</b>	<b>14</b>
1.1 Možnosti syntézy oxidu zirkoničitého s vysokým specifickým povrchem .....	14
1.1.1 Srážení rozpustných zirkoničitých solí .....	14
1.1.2 Sol-gel syntéza .....	15
1.1.3 Zrání hydratovaného oxidu zirkoničitého .....	16
1.1.4 Syntéza metodou „soft-/hard-template“ .....	16
1.1.5 Další možnosti syntézy .....	17
1.2 Použité metody charakterizace připravených materiálů .....	18
1.2.1 Dusíková fyzisorpce – měření adsorpčních a desorpčních izoterem .....	18
1.2.2 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) a EDX .....	22
<b>2 Experimentální část .....</b>	<b>23</b>
2.1 Příprava ZrO <sub>2</sub> materiálů .....	23
2.1.1 Chemická depozice .....	23
2.1.2 Impregnace .....	24
2.2 Postup měření adsorpčních izoterem .....	25
2.3 EDX chemická analýza a elektronová mikroskopie .....	26
<b>3 Výsledky a diskuze .....</b>	<b>27</b>
3.1 Vliv zvolené metody aplikace ZrO <sub>2</sub> prekurzoru .....	27
3.2 Vliv použité siliky .....	32
3.3 Vliv způsobu odpařování .....	39
<b>4 Závěr .....</b>	<b>43</b>
<b>Použitá literatura .....</b>	<b>44</b>

## SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Tabulka 1 Vlastnosti použitých strukturu definujících materiálů .....	23
Tabulka 2 Údaje o syntézách D1 – D12.....	24
Tabulka 3 Údaje k syntézám I1 - I9 .....	25
Tabulka 4 Data pro vybrané syntézy.....	27
Tabulka 5 použité molární hmotnosti pro výpočty .....	28
Tabulka 6 Údaje o syntézách pro srovnání silik .....	32
Tabulka 7 Údaje pro srovnání způsobu odpařování.....	39
Obrázek 1 Změna specifického povrchu a krystalové formy ZrO <sub>2</sub> s teplotou kalcinace [2] .....	12
Obrázek 2 Schématické znázornění konkrétního příkladu využití "hard-template" metody (upraveno) [16].....	17
Obrázek 3 Klasifikace fyzisorpčních izoterm (upraveno) [21].....	19
Obrázek 4 Fotografie ze SEM D8 po loužení .....	31
Obrázek 5 Fotografie ze SEM I5 po loužení.....	32
Obrázek 6 Fotografie ze SEM siliky SBA-15.....	37
Obrázek 7 Fotografie ze SEM siliky S007.....	38
Obrázek 8 Fotografie ze SEM vzorku I4 .....	38
Obrázek 9 Fotografie ze SEM I2 po loužení.....	42
Obrázek 10 Fotografie ze SEM I3 po loužení.....	42

## 0 ÚVOD

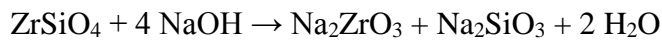
Oxid zirkoničitý, známý též jako zirkonia, je materiálem s vysokým bodem tání (2700 °C) vykazujícím vynikající tepelnou odolnost, vysokou houževnatost, odolnost proti broušení a chemickou odolnost. [1] Také se vyznačuje nízkou tepelnou vodivostí. [2] Jsou dobře známy tři krystalové struktury tohoto oxidu. Jednoklonná fáze stabilní do 1170 °C je fází nejběžnější. Při teplotě 1050 °C začíná přecházet ve fázi čtverečnou a přechod je dokončen při 1170 °C. Tento přechod je spojen s objemovým smrštěním o 3 – 5 %. Transformace je spojena s tepelnou hysterezí, kdy čtverečná fáze je stabilní do teploty asi 1000 °C a přeměna na jednoklonnou trvá asi do 800 °C. Při teplotě nad 2370 °C se mění čtverečná fáze na fázi krychlovou. [3]

Dříve byl ZrO<sub>2</sub> využíván jako žáruvzdorný materiál, pigment, či jako surovina pro piezoelektrická zařízení, keramické kondenzátory a senzory kyslíku. Vývoj částečně stabilizovaného ZrO<sub>2</sub> s vysokou mechanickou pevností umožnil rozšířit jeho využití v jemné keramice. [2] Stabilizací se rozumí ustálení ZrO<sub>2</sub> v krychlové fázi přidáním MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nebo jiných oxidů vzácných zemin, které způsobují vznik vakancí v aniontové mřížce oxidu. Obsah těchto oxidů činí od 3 % hm. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> až do 8 % hm. CaO. Takto upravený materiál má stejnou krystalovou strukturu od pokojové teploty až po bod tání a zabraňuje se tak destruktivnímu mechanickému zhroucení, ke kterému dochází při chlazení čistého ZrO<sub>2</sub> a jeho přechodu z čtverečné do jednoklonné fáze. [3]

Stabilizovaná čtverečná či krychlová zirkonia má obvykle ve srovnání s nedopovaným oxidem zirkoničitým vyšší specifický povrch, který je schopná si udržet i po kalcinaci při vysokých teplotách. Například přídavek 3,5 hm. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vylepšil tepelnou stabilitu, kdy si vzorek udržel specifický povrch 20 m<sup>2</sup>/g i po delším zahřívání na 900 °C a při obsahu 5,4 mol. % La<sup>3+</sup> za stejných podmínek udržel specifický povrch 58 m<sup>2</sup>/g. [4]

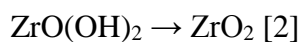
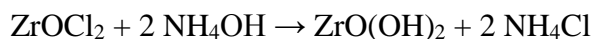
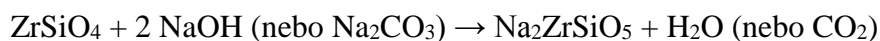
Výroba oxidu zirkoničitého spočívá v alkalickém tavení z minerálů zirkonu [1] (ZrSiO<sub>4</sub>), často získávaným z písků na plážových ložiscích, kde tvoří 4 – 7 %, či baddeleyitu (ZrO<sub>2</sub>) se zastoupením 65 – 80 % oxidu zirkoničitého. Dalším minerálem obsahujícím asi 12 – 15 % ZrO<sub>2</sub> je také eudialyt, který též obsahuje yttrium, malá množství niobu a kovů vzácných zemin. Přírodní součástí zirkonových rud je také hafnium zastoupené obvykle v rozsahu 1,5 – 2,5 %. Rudy s vyšším obsahem hafnia také mívají vyšší obsah uranu a thoria. [3]

Tavení zirkonu se provádí s mírným nadbytkem hydroxidu sodného při 650 °C (či uhličitanu sodného při 1000 °C) dle rovnice:



Studená reakční směs je drcena a suspendována ve vodě, která rozpouští vzniklý křemičitan sodný a reaguje se zirkoničitanem sodným za vzniku rozpustného hydroxidu sodného a nerozpustné hydratované zirkonie. Ta je oddělena ze směsi filtrací a je kalcinována na oxid. Alternativou je rozpuštění hydratovaného oxidu v minerální kyselině a produkce jiných ve vodě rozpustných sloučenin. Další možností je po rozpuštění  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  využít produkt jako výchozí materiál pro extrakci hafnia.

Variantou alkalického tavení je využití menšího množství zásady za vzniku v kyselině rozpustného křemičitanu zirkoničito-sodného. Následuje reakce s minerální kyselinou (např. kyselinou chlorovodíkovou) za vzniku roztoku sodných a zirkoničitých solí. [3] Ty pak mohou být neutralizovány zásadou a vzniklý hydratovaný hydroxid posléze kalcinován za vzniku  $\text{ZrO}_2$ . Tento proces lze vyjádřit rovnicemi:



Alternativami alkalického tavení jsou procesy chlorace, tepelného rozkladu pomocí obloukové plazmy, fluorokřemičitanové tavení, vápencové tavení, karbidování a vysokoteplotní tavení. [3]

Zirkonia je velmi odolná proti kyselinám i zásadám, nicméně v koncentrované kyselině fluorovodíkové a horké koncentrované kyselině sírové se pomalu rozpouští. Také odolává mnoha tavidlům, roztaveným sklům a taveninám křemičitanů fosforečnanů a boritanů, ale je napadána taveninami fluoridů a zásad.  $\text{ZrO}_2$  a alkalické oxidy lze společně vypálit za vzniku pevných oxidových roztoků, zirkoničitanů, či jejich směsí. [3]

Oxid zirkoničitý lze také redukovat uhlíkem už s teplotou 600 °C. Při nadbytku uhlíku ve vakuové peci lze při teplotě 1500 °C připravit karbid zirkonu. Za přítomnosti chloru je produktem uhlíkové redukce chlorid zirkoničitý a oxid uhličitý. [3]

## 0.1 ZrO<sub>2</sub> jako katalyzátor

Oxid zirkoničitý užívaný jako katalyzátor bývá v metastabilní čtverečné, jednoklonné a čtverečné fázi. Obvykle katalyzované reakce zahrnují syntézu  $\alpha$ -olefinů z alkoholů, 1-butenu z butan-2-aminu, acetonitrilu z triethylaminu, allylalkoholu z epoxidu, syntézu ketonů, redukci aldehydů, esterifikace a reesterifikace karboxylových kyselin, aminace a acetylace, hydrogenace olefinů a aromatických karboxylových kyselin. Ke katalýze v organické syntéze je využíván také hydratovaný oxid zirkoničitý. [2] Je účinný například při dehydrataci butandiolů na but-3-en-1-ol. Bez přídavku yttria však vykazuje nízkou konverzi a selektivitu. Selektivita se zvyšuje přídavkem Y, s nejvyšší hodnotou při 3 mol. % Y. Nejvyšší konverze je dosažena při přídavku 6 mol. % Y. Tyto vlastnosti také ukazují změnu katalytických vlastností se změnou krystalické fáze ZrO<sub>2</sub>. Oxid zirkoničitý bez přídavku Y je v jednoklonné fázi a s přídavkem Y se postupně mění na fázi čtverečnou, kdy při obsahu 4 mol. % Y dochází k úplné přeměně oxidu na čtverečnou krystalickou fázi. [5] ZrO<sub>2</sub> lze ve formě nanoplátek využít jako fotokatalyzátor k degradaci organických barviv např. v odpadních vodách. [6]

Kyselé a zásadité vlastnosti ZrO<sub>2</sub> lze upravit přidáním aniontových či kationtových substancí. Kyselé vlastnosti lze potlačit přidáním alkalických kationtů nebo mohou být zvýrazněny přidáním aniontů jako jsou halogeny. Potlačení kyselých vlastností lze vylepšit selektivitu dehydratace alkoholů a propanolaminu. Typicky drastické zesílení kyselých vlastností lze pozorovat po přidání síranových iontů, které vytvářejí tuhou superkyselinu. Ta je poté využitelná v katalýze izomerizací alkanů, u Friedel-Craftsovy acylace a alkylace a mnoha dalších reakcích. Nevýhodou tohoto katalyzátoru je obvykle relativně rychlá deaktivace. [2]

Sulfatovaný ZrO<sub>2</sub> lze také například využít jako katalyzátor pro odstranění olefinů z aromatických sloučenin, [7] nebo pro efektivní syntézu biolubrikantů z oleje (sójovéhoho) s vysokým výtěžkem. [8]

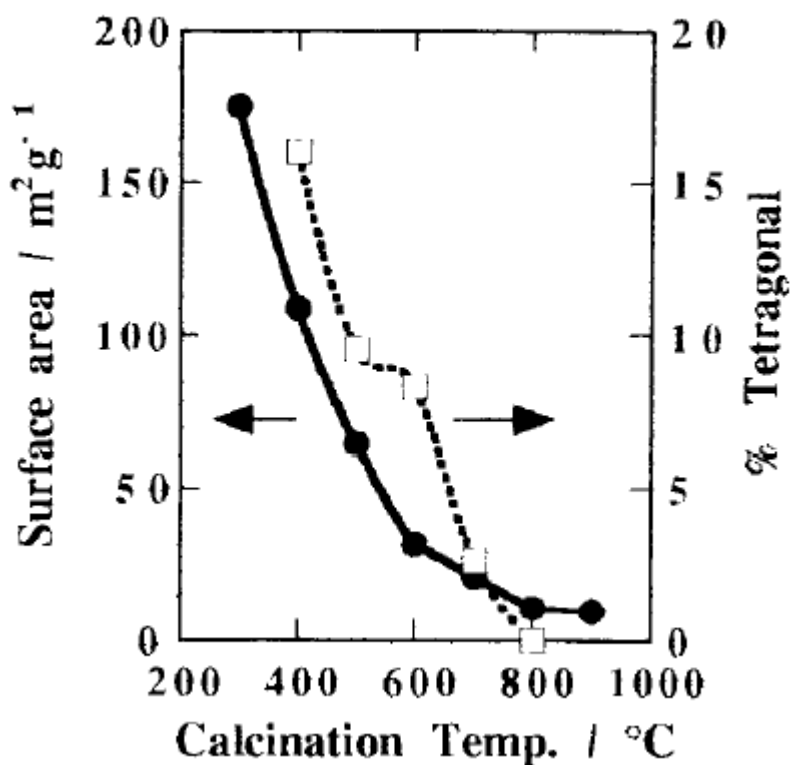
## 0.2 ZrO<sub>2</sub> jako nosič katalyzátoru

Vzhledem ke svým vlastnostem, a to zejména vysoké tepelné stabilitě a zásaditým i kyselým vlastnostem, je zirkonia vhodným materiálem pro nosiče katalyzátorů. Proti TiO<sub>2</sub> je stabilní též za sníženého tlaku v redukčním prostředí, dokonce i při foto iradiaci. [2]

Specifický povrch ZrO<sub>2</sub> není ve srovnání s běžně používanými SiO<sub>2</sub> či Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> velký. Obvykle závisí na teplotě kalcinace, jak lze sledovat na grafu č.1 a na výchozím hydroxidu. Obvykle se při kalcinační teplotě 600 °C specifický povrch ZrO<sub>2</sub> pohybuje v rozmezí 40 – 100 m<sup>2</sup>/g. Tento

povrch může být zvýšen přidávkem dalších složek, nebo jeho dispergací na nosiče s velkým specifickým povrchem. Tyto metody však mohou změnit povrchové vlastnosti samotného  $ZrO_2$ . [2]

Povrch oxidů kovů má kyselé, zásadité, oxidující a/nebo redukující vlastnosti. Většina z nich má některou z těchto vlastností výraznější než ostatní. Pro oxid zirkoničitý je však charakteristické, že ač spíše slabší, vykazuje jak kyselé, tak zásadité vlastnosti. Pozorovatelné jsou též vlastnosti redoxní. V roztocích jsou kyselá a zásaditá místa ihned neutralizována, mohou se však vyskytovat na povrchu nezávisle na sobě. Tím pádem tato místa fungují jak nezávisle, tak kooperativně. Můžeme tedy  $ZrO_2$  označit jako kysele-zásaditý bifunkční oxid. Tuto vlastnost indikuje schopnost oxidu zirkoničitého adsorbovat jak  $CO_2$  kyselé povahy, tak  $NH_3$  povahy zásadité. Proti tomu například  $SiO_2-Al_2O_3$  adsorbuje pouze amoniak, nebo  $MgO$  pouze  $CO_2$ .  $ZrO_2$  kalcinovaný při  $600\text{ }^\circ\text{C}$  obsahuje  $0,6\text{ }\mu\text{mol/m}^2$  kyselých míst a  $4\text{ }\mu\text{mol/m}^2$  míst zásaditých. [2]



Obrázek 1 Změna specifického povrchu a krystalové formy  $ZrO_2$  s teplotou kalcinace [2]

Vzhledem k výše uvedeným vlastnostem je  $ZrO_2$  slibným kandidátem pro použití jako nosiče katalyzátoru. Přidání dalších komponent přináší formaci nových sloučenin či tuhých roztoků

stejně jako v případě  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Například reakcí alkoxidů křemíku s povrchem  $\text{TiO}_2$  vzniká subvrstva směsného oxidu, kdežto při reakci s  $\text{ZrO}_2$  dochází ke vzniku kompaktní 1 nm vrstvy  $\text{SiO}_2$  na povrchu. [2]

Díky tomu lze vhodnou kombinací kovů či jejich oxidů s  $\text{ZrO}_2$  docílit unikátní katalytické aktivity a/nebo selektivity. [2] Jako příklady lze uvést  $\text{VO}_x$  dispergovaný na  $\text{ZrO}_2$  nosiči, vykazující vysokou katalytickou aktivitu a výraznou selektivitu při konverzi ethanolu na acetaldehyd, [9] wolframovaná zirkonia ( $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ) umožňuje srovnatelnou konverzi (94,58 %) jako homogenní katalyzátor a vyšší konverzi než enzymový katalyzátor při přeměně lipidů řasy *S. obliquus* na bionaftu, [10] Pt na  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  nosiči umožňuje 94% selektivitu a 95% konverzi při redukci skořicového aldehydu na skořicový alkohol, kde zavedení  $\text{ZrO}_2$  zvýšilo povrchovou kyselost nosiče, umožnilo formaci elektronové bohatých  $\text{Pt}^0$  center a celkově vylepšilo katalytickou hydrogenaci, [11]  $\text{ZrO}_2$  ve směsi s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jako nosič trimetalického katalyzátoru  $\text{PtSnIn}$ , lze využít pro dehydrogenaci propanu na propen s 57,7% konverzí a selektivitou nad 98 % [12] atd.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Možnosti syntézy oxidu zirkoničitého s vysokým specifickým povrchem

Protože specifický povrch běžného „ZrO<sub>2</sub> s vysokým povrchem“ není velký (30-50 m<sup>2</sup>/g [4]), bylo provedeno velké množství pokusů o přípravu forem s vyšším specifickým povrchem s využitím rozmanitých syntézních postupů či přidáváním dalších komponent. [2] Mezi nejčastěji užívané metody patří srážení z rozpustných zirkoničitých solí, hydrolyza zirkoničitých alkoksidů a za využití „soft-/hard-template“ (například povrchově aktivní látky/mesoporézní siliky). [4]

Rozličnými metodami lze dosáhnout specifického povrchu >200 m<sup>2</sup>/g, pokud teplota kalcinace nepřesáhne 500 °C. Zahřívání na vyšší teplotu vede nevyhnutelně k jeho snížení. Zrání hydratovaného oxidu může tepelnou stabilitu značně vylepšit. Stejného efektu lze dosáhnout přidávkou dopantů ve formě sodných, křemičitých, či síranových iontů, které však mění vlastní chemické vlastnosti oxidu. Využitím povrchově aktivních látek, ať už aniontových, kationtových, neiontových i amfoterních, v bazickém či kyselém prostředí lze dosáhnout dobře uspořádaných porézních materiálů s nízkým rozptylem velikosti pórů. Ty se však s kalcinací rozpadají za vzniku materiálů s póry ve tvaru „červích děr“. Jinou možností syntézy mesoporézního ZrO<sub>2</sub> s dobrou tepelnou stabilitou je využití esterů kyseliny fosforečné, či aniontových alkylsulfonátů, kdy dochází k zabudování fosforečnanových a síranových iontů. Podobného efektu lze dosáhnout kyselinou fosforečnou či síranem amonným aplikovanými po provedené syntéze. Obměnou jsou také povrchově aktivní látky na bázi siloxanu, avšak za cenu zavedení siliky do struktury ZrO<sub>2</sub>. Obecně tak platí, že většina metod syntézy oxidu zirkoničitého s vysokým specifickým povrchem je provázena určitými „stabilizačními nečistotami“, které zároveň ovlivňují katalytické vlastnosti tohoto materiálu. [4]

### 1.1.1 Srážení rozpustných zirkoničitých solí

Srážení je obvykle prováděno z vodného roztoku zirkoničité soli (chloridu či dusičnanu) pomocí báze. Sraženina je následně filtrována, promyta a sušena kolem 100 °C. Produktem tohoto procesu je amorfni hydratovaná zirkonia, která po kalcinaci při 500 °C a více přechází v krystalickou. Specifický povrch ZrO<sub>2</sub> kalcinovaných při 500 °C se v závislosti na době zahřívání pohybuje mezi 30 – 60 m<sup>2</sup>/g. Aby byl měřený specifický povrch stabilní, musí být materiál kalcinován nejméně 12 h, z čehož lze usuzovat, že materiál kalcinovaný kratší dobu nebude za reakčních podmínek stabilní a svůj povrch ještě ztratí. [4]

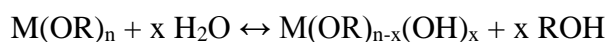
Přídavek 1 hm. % Al či 6,6 hm. % Y a dalších dopantů jako je SiO<sub>2</sub>, CaO a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilizuje vyšší specifický povrch. Dalším způsobem, kterým lze zvýšit celkovou plochu, je izolování produktu odstředováním místo filtrace, díky čemuž jsou zachyceny i menší částice. Zráním sraženin v matečném roztoku či ethanolu také způsobuje sražení jemných částiček, které specifický povrch navýší. Využití vodného roztoku amoniaku k promývání sraženiny místo vody má také dobrý vliv na tento parametr. Vliv má také volba prekurzoru a jeho koncentrace, kdy například u ZrOCl<sub>2</sub> lze pozorovat vyšší specifický povrch při zředěnějším roztoku, což lze přisuzovat vzniku menších krystalitů. [4]

### 1.1.2 Sol-gel syntéza

Metodu sol-gel lze aplikovat třemi různými způsoby: gelací roztoků koloidních sraženin; hydrolýzou a polykondenzací alkoxydových či dusičnanových prekurzorů následovanou superkritickým sušením; nebo hydrolýzou a polykondenzací alkoxydových prekurzorů následovaných zráním a sušením za normálních podmínek. Sol jsou dispergované částice koloidního charakteru v kapalině. Gel je propojená pevná síť s póry o průměru menším než 1 μm a polymerními řetězci, jejichž průměrná délka je větší než 1 μm. [13]

Reakce probíhající při využití této metody lze popsat následujícími rovnicemi.

Parciální hydrolýza prekurzorů, v tomto případě alkoxydů,



následovaná polymerací skrze kondenzaci hydroxylových a alkoxydových skupin:



Na rozdíl od alkoxydů křemíku, hliníku a titanu se v případě zirkonu tvoří spíše oxo- a aqua-skupiny než skutečné hydroxidy. [4]

Relativní zastoupení hydrolýzy a kondenzace v procesu je řízeno pH, teplotou, druhem použitého alkoxydu (prekurzoru) a poměr vody a alkoxydu. Například ve vodě bez přítomnosti kyseliny dochází u alkoxydů k rapidní hydrolýze a kondenzaci a sraženina se tak tvoří ochotně. Vzniklý gel je však jen málo zesíťovaný a po kalcinaci vzniká oxid s nízkým povrchem. V kyselém prostředí proti tomu dochází k elektrostatické repulzi, která snižuje míru kondenzace ve vztahu k hydrolýze, díky čemuž dochází k větvení a tvorbě silně zesíťovaného gelu, který po kalcinaci přechází na oxid zirkoničitý s velkým objemem pórů a vysokým specifickým povrchem.

Pokud je však koncentrace kyseliny příliš vysoká, dochází k téměř úplnému zamezení kondenzaci, což vede k málo větvenému a nestabilnímu gelu, jehož struktura se kalcinací zhroutí.

Dalšími parametry ovlivňujícími vlastnosti produkovaného materiálu mohou být délka alkylového řetězce alkoxidů, použitá kyselina, délka zrání sraženiny, použité rozpouštědlo atd. [4]

### 1.1.3 Zrání hydratovaného oxidu zirkoničitého

Specifický povrch se obecně zráním zvyšuje. Zráním za určitého pH a při 100 °C lze získat  $ZrO_2$  s 100 – 250 m<sup>2</sup>/g. Například při pH 8 při srážení pomocí NaOH či KOH a následném zrání 192 h a kalcinaci po 12 h při 500 °C lze získat  $ZrO_2$  s 160 – 163 m<sup>2</sup>/g. Za stejných podmínek při využití vodného roztoku amoniaku mají připravené materiály 116 m<sup>2</sup>/g, tedy asi o 30 % méně. Při pH 9,5 lze získat materiály s vyšším specifickým povrchem 214 – 263 m<sup>2</sup>/g. Závislost specifického povrchu na době zrání je pro výše zmíněná srážedla stejná, avšak plocha se zvyšuje v řadě  $NH_3 \cdot H_2O < KOH < NaOH$ . [4]

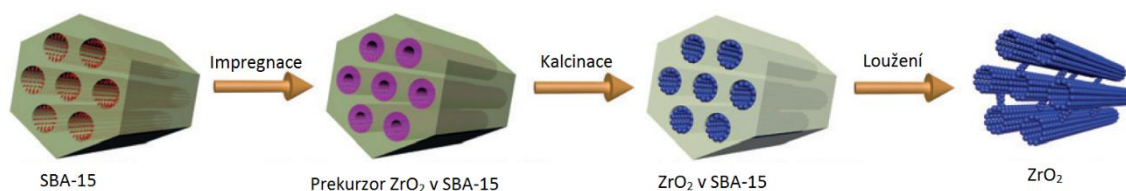
Mimo vlivu na specifický povrch má zrání vliv také na obdrženou krystalickou fázi a tepelnou stabilitu oxidu.  $ZrO_2$ , který procesem zrání neprošel bývá jednoklonný. Při pH 1 či 3 po 48 h zrání však lze obdržet materiál ze 73 – 79 % čtverečný. Příkladem tepelné stability může být vzorek kalcinovaný při 1000 °C, u kterého specifický povrch činí 6,2 m<sup>2</sup>/g bez zrání, avšak po 192 či 384 h zrání se pohybuje mezi 23 – 25 m<sup>2</sup>/g. V zásaditém prostředí může být tento vliv přisuzován rozpouštění siliky ze skleněné nádoby, ve které je zrání prováděno. Silika a jiné nečistoty zvyšují podíl čtverečné fáze a zabraňují difúzi atomů zirkonu a růstu krystalitů při kalcinaci. Tím je specifický povrch stabilizován. [4]

### 1.1.4 Syntéza metodou „soft-/hard-template“

Tyto metody využívají strukturu definující činidlo v „bottom-up“ průběhu chemických reakcí. [14] Syntéza tohoto typu obvykle spočívá ve třech krocích: (i) příprava strukturu definujícího činidla, (ii) jím řízená syntéza žádaných materiálů (například pomocí sol-gel syntézy, srážení, hydrotermální syntézy atd.) a (iii) případné odstranění tohoto činidla z produktu. [15] Sktrukturu definující činidlo je struktura organického či anorganického charakteru, v jehož těsné blízkosti tvoří obvykle anorganický materiál krystalizační centra a roste. Po odstranění této struktury se její geometrické a elektrické vlastnosti zachovávají v produkovaném materiálu. [14]

V případě „soft-template“ tuto strukturu představují například surfaktanty, jejichž výhodou je koexistující chemicky vázaná hydrofilní a hydrofobní část. Tyto molekuly mají vysokou molární hmotnost a v roztoku se spojují do micel. Využívány jsou též (blokové) polymery a dendrimery. Morfologie produkovaného materiálu závisí významným způsobem na charakteru interakcí mezi organickou a anorganickou fází. Například při využití kationtového surfaktantu jako je cetyltrimethylamonium bromid dochází v silně alkalickém prostředí k elektrostatickému přitahování mezi pozitivně nabitou skupinou surfaktantu a negativně nabitou částí prekursoru. V silně kyselém prostředí pak dochází ke vzniku slabých vodíkových můstků. To vede k propojení a polymeraci anorganických částic na tomto rozhraní. [14], [15]

V oblasti „hard-template“ se pak využívají porézní či koloidní sférické siliky, polystyren či mesoporézní uhlík. Ve své podstatě se jedná o analogii procesu odlévání, užívaného v metalurgii, kde strukturu definující činidlo představuje odlévací formu a produkt představuje odlitek. Při zmenšení do měřítká řádů nanometrů lze také užít pojem „nanoodlévání“. Póry této „formy“ jsou impregnovány prekuzory požadovaných produktů a ty jsou pak tepelně převedeny na produkt. Nakonec je „forma“ odstraněna a výsledkem je materiál s její negativní strukturou [14], [15] Póry mohou být také naplněny pouze částečně na povrchu materiálu. [16]



Obrázek 2 Schématické znázornění konkrétního příkladu využití "hard-template" metody (upraveno) [16]

Na obrázku 2 lze pozorovat schématický příklad využití „hard-template metody; konkrétně je zde využita mesoporézní silika SBA-15 s dobře definovanou strukturou, která je impregnována prekuzorem  $ZrO_2$  oxichloridem zirkoničitým. Materiál je následně kalcinován za vzniku oxidu zirkoničitého na povrchu pórů siliky a silika je poté vyloužena horkým roztokem NaOH, což vede ke vzniku struktury z oxidu zirkoničitého kopírující vnitřní strukturu siliky. [16]

### 1.1.5 Další možnosti syntézy

Další metody používané k syntéze  $ZrO_2$  s vysokým specifickým povrchem zahrnují elektrospinning za tvorby nanovláken [17], [18], tvorbu porézních nanostruktur na povrchu nosičů pomocí „plasma spraying“, [19] atd.

## 1.2 Použité metody charakterizace připravených materiálů

Charakterizace připravených materiálů přináší za pomoci instrumentálních metod užitečné informace o jeho fyzikálně-chemických vlastnostech. Pro charakterizaci syntetizovaných materiálů byly využity následující techniky.

### 1.2.1 Dusíková fyzisorpce – měření adsorpčních a desorpčních izoterem

Fyzikální adsorpce a desorpce je široce využívaná metoda pro určení specifického povrchu a distribuce velikosti pórů, vnitřního a vnějšího specifického povrchu, objemu pórů a jejich tvaru. [20] Měření spočívá v adsorpci plynů jako je  $N_2$ , Ar, či Kr při teplotě varu příslušného plynu (zajišťující izotermické prostředí fázovou přeměnou), kdy dochází k vícevrstvé adsorpci těchto plynů na povrchu a ke kondenzaci v pórech měřeného vzorku (tlak nasycených par plynu závisí na zakřivení mezifázového rozhraní, tedy také na velikosti pórů). Následně je izoterma vyhodnocena pomocí matematických modelů BET adsorpční izotermy (Brunauer, Emmett, Teller) pro určení specifického povrchu, nebo BJH (Barrett, Joyner, Halenda) či NL DFT umožňující výpočet distribuce šířky pórů.

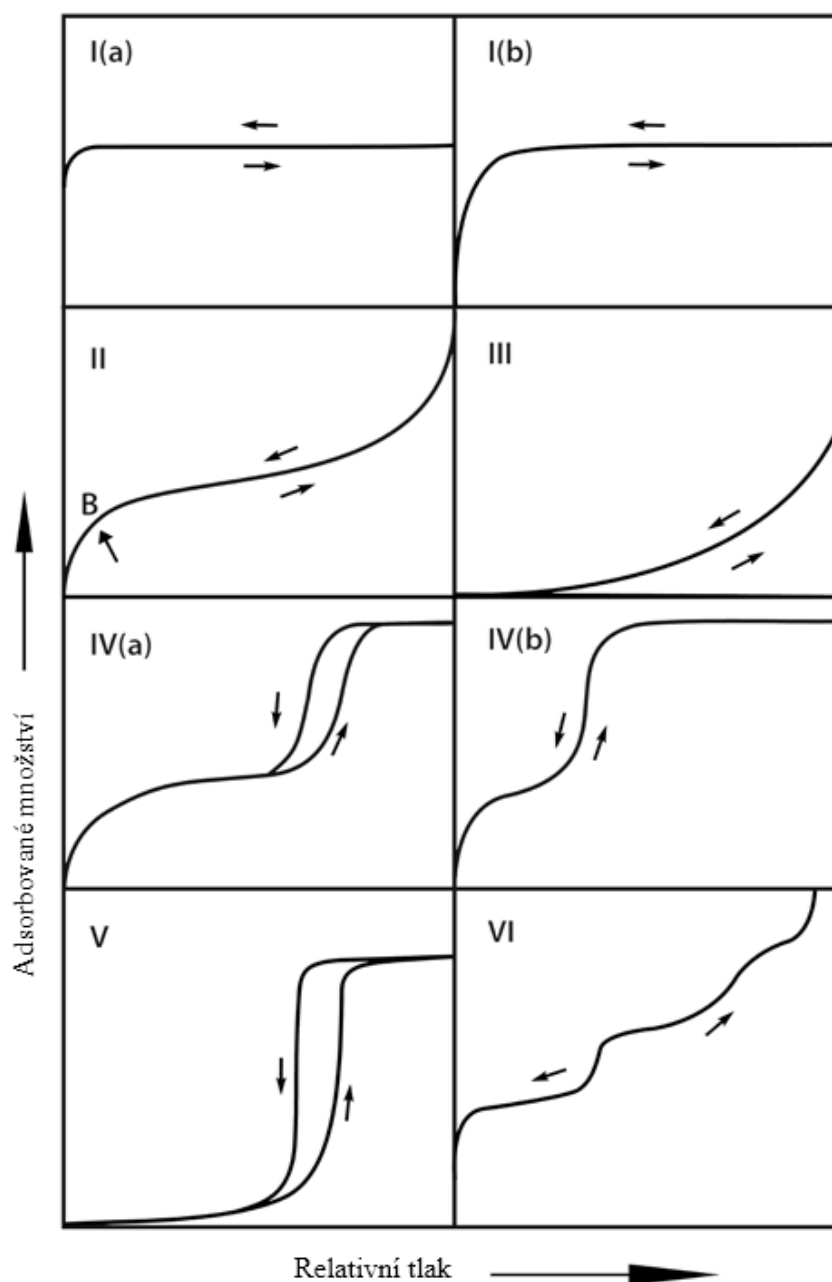
Póry jsou dle IUPAC děleny dle velikosti do tří skupin:

- (i) póry s šířkou přesahující asi 50 nm se řadí mezi makropóry
- (ii) póry s šířkou mezi 2 – 50 nm se řadí mezi mesopóry
- (iii) póry s šířkou menší než asi 2 nm se řadí mezi mikropóry

Za nanopóry jsou považovány póry do šířky 100 nm, spadají mezi ně tedy všechny výše uvedené kategorie. [21]

Izotermy lze klasifikovat do kategorií vyobrazených na obrázku č. 3. Reverzibilní izotermy typu I jsou získány při analýze mikroporézních pevných látek s relativně malou vnější plochou (například některé aktivní uhlí, zeolitová molekulová síta a některé porézní oxidy). I (a) odpovídá materiálům s mikropóry menšími než  $\sim 1$  nm, zatímco I (b) odpovídá spíše materiálům s širší distribucí zahrnující širší mikropóry a úzké mesopóry ( $< \sim 2,5$  nm). Reverzibilní izoterma II typu je získána fyzisorpcí plynů na neporézní či makroporézní adsorbenty. Bod B na jejím počátku obvykle značí pokrytí materiálu první vrstvou adsorbentu. U izotermy III typu se žádný bod B nevyskytuje, tudíž není možné identifikovat první monovrstvu adsorbentu. Interakce mezi adsorbentem a adsorbátem je relativně slabá a dochází ke vzniku shluků adsorbovaných

molekul na některých místech povrchu neporézního či makroporézního materiálu. Lze tedy říci, že kondenzovaný adsorbát povrch nesmáčí. [21]



Obrázek 3 Klasifikace fyzisorpčních izoterm (upraveno) [21]

IV typ izoterm je charakteristický pro mesoporézní adsorbenty (oxidové gely, průmyslové adsorbenty a mesoporézní molekulová síta). V případě těchto materiálů dochází k obdobnému počátku jako u izotermy II typu, naznačujícímu vznik monovrstvy a dalších vrstev následovaných kondenzací v pórech, kde plyn tvoří tekutou fázi. Izoterma IV (a) má navíc hysterezní smyčku, která se vyskytuje u materiálů, které mají póry překračující určitou kritickou šířku závislou na adsorpčním systému a teplotě (pro dusík či argon ve válcovitých pórech obvykle ~

4nm). U menších pórů a pórů válcovitých nebo kónických uzavřených na užším konci je pak získána izoterma IV (b). [21]

V první části izotermy typu V je její tvar velmi podobný izotermě typu III, což lze přisoudit slabé interakci mezi adsorbentem a adsorbátem. U vyššího relativního tlaku je pak formování shluků následováno plněním pórů. Je možné je pozorovat u adsorpce vody na hydrofobní mikroporézní a mesoporézní adsorbenty. Reverzibilní izoterma typu VI představuje vícevrstvou adsorpci s tvorbou vrstvy po vrstvě na energeticky homogenních neporézních površích. Výška jednotlivých kroků naznačuje kapacitu každé z adsorbovaných vrstev a jejich ostrost je závislá na adsorpčním systému a jeho teplotě. [21]

Izotermem typu II a IV lze využít pro určení velikosti plochy mezifázového rozhraní, a to z údaje o množství částic plynu nutných k vytvoření monovrstvy adsorbátu na povrchu pevné látky. K tomu je již 80 let s úspěchem využívána teorie Brunauera, Emmetta a Tellera (BET), která je rozšířením Langmuirovy teorie o adsorpci plynů na povrchu pevných látek. Langmuirova teorie předpokládá při maximální adsorpci formaci jediné vrstvy adsorbovaných molekul a energetickou rovnocennost všech adsorpčních center na povrchu adsorbentu. Z ní pak vychází BET teorie, která uvažuje vznik více vrstev na povrchu pevných látek, kdy tyto vrstvy mezi sebou neinteragují, a lze tedy Langmuirovu teorii aplikovat na každou vrstvu až do prvního zkapalnění adsorbátu. Brunauer, Emmett a Teller sestavili pro popis adsorpční rovnováhy rovnici často označovanou jako BET rovnice,

$$n_a = n_m \frac{C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_0}\right]} \quad (1)$$

kde  $n_a$  je látkové množství adsorbovaného plynu při dané teplotě a daném tlaku,  $n_m$  je látkové množství plynu potřebné k vytvoření monovrstvy,  $p$  a  $p_0$  jsou rovnovážný a saturační tlak adsorbovaného plynu a  $C$  je takzvaná interakční konstanta. Rovnici lze vyjádřit v lineárním tvaru, který je vhodný pro regresní analýzu:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (2)$$

Výraz na levé straně rovnice (2) je vynášen jako závislost na relativním tlaku  $p/p_0$ , čímž vzniká adsorpční izoterma. V BET grafu tvořeném závislostí BET rovnice na relativním tlaku lze v oblasti linearit (přibližně mezi hodnotami relativního tlaku 0,05 – 0,3) zjistit graficky či pomocí

regrese ( $y = a + bx$ ) hodnoty  $a$  (úsek) a  $b$  (směrnice). Z těchto hodnot lze vypočítat kapacitu monovrstvy  $n_m$  a hodnotu konstanty  $C$ :

$$n_m = \frac{1}{a + b} a C = \frac{b}{a} + 1 \quad (3)$$

Specifický povrch  $a_s$  pro jeden gram vzorku lze vypočítat z kapacity monovrstvy stanovením  $a_m$  což je průměrná plocha zakrytá jednou molekulou v celistvé monovrstvě. Pro molekulu dusíku je tato hodnota určena jako  $0,162 \text{ nm}^2$ . Pak platí následující vztah,

$$a_s = n_m a_m N_A \quad (4)$$

kde  $N_A$  je Avogadrova konstanta. [22]

K popisu mechanismu zaplňování meso- a makropórů se využívá Kelvinova rovnice popisující závislost tlaku nasycených par na zakřivení póru v oblasti kapilární kondenzace:

$$r_K = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (5)$$

V této rovnici je  $r_K$  Kelvinův poloměr póru,  $\gamma$  povrchové napětí zkapalněného plynu,  $V_m$  molární objem použitého kapalného plynu,  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $T$  je teplota varu použitého plynu.

BJH metoda pro výpočet distribuce velikosti pórů je odvozena z klasické termodynamiky pro koloidní systémy. Původně byla odvozena z popisu rovnováhy plyn-kapalina pro dlouhé neprotínající se makropóry a mesopóry, avšak bývá využívána i pro ostatní materiály. Počítá velikost pórů jako součet Kelvinova průměru póru (5) a statistické tloušťky adsorbované vrstvy  $t$  určené z některé z tzv. standardních izoterem. K tomuto výpočtu se obvykle užívá desorpční větve izotermy, i když je aplikovatelná pro obě větve. [23]

Naproti tomu NL DFT metodologie vychází z kvantové mechaniky a modeluje hustotu výskytu částic plynu reprezentovaných jako Lenard-Jonesovy částice. Z teoretického modelu obsahujícího popis interakčního potenciálu částice plynu a pevné látky, tvar a velikost pórů a teplotu je napočítán průběh adsorpční izotermy pro širokou škálu velikostí pórů. Při vyhodnocování změřených adsorpčních izoterem pak výpočetní algoritmus skládá jednotlivé teoretické izotermy v takových poměrech, aby co nejlépe popsal změřená data. Váhové koeficienty jednotlivých teoretických izoterem v modelu pak reprezentují populaci pórů dané velikosti v reálném vzorku.

### **1.2.2 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) a EDX**

Tato metoda využívá soustředěný paprsek vysoce energetických elektronů, ze kterých tvoří na povrchu pevného vzorku rozmanité signály. Tyto signály vycházející z interakce elektronů a vzorku pak podávají informace o jeho morfologii, chemickém složení a krystalové struktuře. Obvykle je snímána vybraná plocha povrchu vzorku a z ní pak generován dvojrozměrný snímek zobrazující prostorové změny v měřených vlastnostech. SEM je také schopen vykonat analýzu vybraných bodů snímku, čímž lze za pomoci EDX určit semi-kvantitativně chemické složení vzorku. [24]

Interakce svazku energetických elektronů se zkoumaným materiálem způsobuje ve vzorku vznik excitovaných atomů a iontů, které se zbavují přebytečné energie fluorescencí, při které jsou vyzařovány fotony v oblasti rentgenového záření, jejichž energie je charakteristická pro daný prvek. EDX je obvykle integrován do SEM; je tvořen citlivým energi-dispergujícím detektorem rentgenových paprsků, Dewarovou nádobou s kapalným dusíkem pro chlazení a softwarem, sbírajícím a analyzujícím energetická spektra, produkovaná detektorem z charakteristických rentgenových paprsků. [25]

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Příprava ZrO<sub>2</sub> materiálů

Veškerá destilovaná voda použitá k této práci byla před užitím redestilována. Prekurzory ZrO<sub>2</sub> (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (čistý 98 hm. %), ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (technický)), stejně jako použité silkagely jako SiO<sub>2</sub> strukturu definující činidla, byly zakoupeny od firmy Sigma Aldrich. Dalším SiO<sub>2</sub> strukturu definujícím činidlem byla mesoporézní silika SBA-15 syntetizovaná Ing. Z. Tišlerem v UniCRE Litvínov. HCl a NaOH byly zakoupeny od firmy PENTA. Všechny chemikálie byly použity bez dalšího přečišťování. Silika S001 byla před použitím rozdrcena.

ZrO<sub>2</sub> materiály byly připraveny pomocí „hard template“ metody, kdy byla využita chemická depozice, nebo impregnace porézních materiálů. Jako strukturu definující materiály byly využity siliky s parametry uvedenými v tabulce č. 1, kde S je specifický povrch, V<sub>p</sub> objem pórů a D<sub>p</sub> průměr pórů. Silikagel S001 patří mezi mikroporézní materiály, silkagely S002 a S007 patří mezi mesoporézní materiály. SBA-15 je silika s dobře definovanou porézní strukturou a vysokým specifickým povrchem

Silika	S [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>p</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	D <sub>p</sub> [nm]
S001	765	0,42	2,5 ± 1
S002	304	1,07	25 ± 10
S007	557	0,64	10 ± 4
SBA-15	735	0,85	9,6 ± 1

Tabulka 1 Vlastnosti použitých strukturu definujících materiálů

Po každém prováděném syntézním kroku byly odebírány cca 100 mg vzorky materiálů pro charakterizace. Vzorky označené A byly odebrané po impregnaci ZrO<sub>2</sub> prekurzoru, B odebrané po kalcinaci a C po loužení roztokem NaOH.

#### 2.1.1 Chemická depozice

Chemická depozice probíhala v uzavřených nádobách bez odpařování rozpouštědla. Do zkumavek se šroubovacím uzávěrem bylo naváženo 0,5 g jednotlivých vzorků silik. V 25 ml kádinkách byly připraveny příslušné roztoky (viz tabulka č. 2) ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O v co nejmenším množství 1 mol/l HCl, které byly převedeny do zkumavek se silikami a mírně protřepány. Všechny připravené uzavřené zkumavky byly na 10 min vloženy do ultrazvukové lázně při 35 °C. Roztoky byly poté umístěny do sušárny temperované na 50 °C po 24 h a následně dalších 48 h při 90 °C. Impregnované vzorky byly zfiltrány na fritě za sníženého tlaku a promyty

vodou použitou pro výplach materiálů ze zkumavek. Následně byly sušeny při 60 °C v sušárně a po usušení zváženy (viz tabulka č. 2).

Usušené impregnované materiály byly převedeny do kalcinačních skleněných reaktorů ve tvaru U trubice a byly kalcinovány 5 h při teplotě 450 °C, na kterou byl reaktor vyhříván rychlostí 1 °C/min za současného průtoku vzduchu (25 ml/min). Kalcinované materiály byly převedeny z reaktorů do lahvíček eppendorf a zváženy (viz tabulka č. 2). Následně byly převedeny do zkumavek se šroubovacím uzávěrem a v nich pak byly podrobeny 16 h loužení v sušárně temperované při 50 °C pomocí 25 ml 2 mol/l NaOH. Produkty po loužení nebylo možno izolovat filtrací, a proto byly nejprve částečně dekantovány a separovaná kapalná fáze odstraněna pomocí injekční stříkačky a posléze byly opakovaně centrifugovány a dekantovány až do neutrální reakce univerzálního pH papírku. Materiály musely být vypláchnuty nejméně desetkrát. Po odstředění byly produkty převedeny na Petriho misky, vysušeny v sušárně při 50 °C a zváženy (viz tabulka č. 2).

Vzorek	Silika (0,5 g)	ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O [g]	1 mol/l HCl [ml]	c Zr <sup>4+</sup> [mol/l]	m <sub>A</sub> [g]	m <sub>B</sub> [g]	m <sub>C</sub> [g]
D1	S001	1	0,75	4,14	0,5415	0,3477	0,0509
D2	S007	1	0,75	4,14	0,6529	0,4058	0,0899
D3	S002	1	0,75	4,14	0,8118	0,3874	0,0121
D4	SBA-15	1	3	1,03	1,5755	0,3779	0,1339
D5	S001	2	1,5	4,14	0,4798	0,2742	0,0542
D6	S007	2	1,5	4,14	0,7152	0,4216	0,0398
D7	S002	2	1,5	4,14	0,8447	0,4271	0,042
D8	SBA-15	2	3	2,07	1,5283	0,4773	0,1556
D9	S001	4	3	4,14	0,5655	0,3409	0,0621
D10	S007	4	3	4,14	0,6224	0,3392	0,0232
D11	S002	4	3	4,14	0,7273	0,4242	0,0659
D12	SBA-15	4	3	4,14	1,5284	0,454	0,0879

Tabulka 2 Údaje o syntézách D1 – D12

### 2.1.2 Impregnace

Syntézy byly prováděny impregnací odpařováním. Do 25 ml kádinek bylo naváženo vypočtené množství ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O/ ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O (viz tabulka č. 3) a to bylo rozpuštěno v co nejmenším množství vody. Dále bylo přidáno 0,5 g vybrané siliky. Vzorky byly umístěny do sušárny při teplotě 50 °C a teplota byla následně zvýšena na 70 °C. Po odpaření veškeré vody byly vzorky převedeny do kalcinačních reaktorů a kalcinovány 4 h při teplotě 400 °C, na kterou byly

reaktory vyhřívány rychlostí 1 °C/ min, za průtoku vzduchu (25 ml/min). Další postup byl stejný jako u vzorků D1 – D12.

Syntéza I3 byla provedena stejně jako ostatní s tím rozdílem, že rozpouštědlo bylo odpařováno pomocí podtlaku. Do uzavíratelné zábrusové zkumavky s kohoutem bylo naváženo 0,5 g S002. V kádince 25 ml bylo rozpuštěno 2,4 g  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Zkumavka byla umístěna na vodní lázeň o teplotě 50 °C a do ní přidán připravený roztok  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  a magnetické míchadlo. Následně byl prostor zkumavky uzavřen a evakuován. Poté byla za míchání (350 rpm) teplota pomalu zvyšována na 70 °C a tím urychleno odpařování vody. Po odpaření kapalné fáze ze dna bylo míchání přerušeno.

Vzorek	Silika	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [g]	$H_2O$ [ml]	$c Zr^{4+}$ [mol/l]	$m_A$ [g]	$m_B$ [g]	$m_C$ [g]
I1	S001 (0,5 g)	6	8,5	2,08	5,1333	2,566	2,4113
I2	S002 (0,5 g)	2,4	4	1,77	2,3235	1,2957	0,9584
I3	S002 (0,5 g)	2,4	4	1,77	2,28	1,2903	0,8967
I4	S007 (0,5 g)	4,4	6	2,16	3,8848	1,2176	0,8884
I5	SBA-15 (0,5 g)	5,8	8	2,14	4,8835	2,5703	2,5067
I6	S002 (0,5 g)	2,4	4,5	1,57	2,2957	1,296	0,919
I7	S002 (0,5 g)	4,8	9	1,57	4,602	2,6902	2,0128
I8	SBA-15 (1 g)	9,6	16	2,14	9,6505	5,6939	6,106
I9	S002 (1 g)	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 2,3 g	3,5	2,04	2,0084	1,2309	0,7232

Tabulka 3 Údaje k syntézám I1 - I9

## 2.2 Postup měření adsorpčních izoterem

Analýza byla prováděna na přístroji ASAP 2020 (Micrometrics, USA). Vzorky byly před vlastním měření odplyněny. Nejprve byl vzorek umístěn ve skleněné kyvetě, evakuován rychlostí 1 torr/s a zahříván rychlostí 0,5°C/min na teplotu 100 °C, která byla udržována 30 minut. Následně byl vzorek odplyněn zvýšením teploty na 250 °C rychlostí 2 °C/min za současného evakuování turbomolekulární pumpou. Dosažené vakuum bylo udržováno pod hodnotou  $10^{-5}$  torr po dobu dalších osmi hodin. Poté byl vzorek samovolným chlazením ochlazen na teplotu 50 °C. Následně byla napuštěna atmosféra ultra-čistého dusíku (čistota 6.0). Měření adsorpční i desorpční izotermy dusíku v kapalném dusíku bylo prováděno v celém rozsahu relativních tlaků (od  $10^{-4}$  do 0,99).

Izotermy byly vyhodnoceny pomocí speciálního softwaru MicroActive Data Reduction Software v2.0 (Micrometrics, USA). Ze samotné izotermy je možné při relativním tlaku přibližně 0,98 určit celkový objem pórů. BET povrch je určen z Rouquerolovy transformace, ve které je

nalezeno lokální maximum použité pro jeho výpočet. Z t grafu (závislost adsorbovaného množství na šířce adsorbované vrstvy) dle Harkinse Jury byl u některých vzorků zjištěn objem a plocha mikropórů a vnější specifický povrch materiálu. Model Harkinse a Jury byl dále využit pro modelování distribuce pórů pomocí BJH. Distribuce pórů byla určena také pomocí NL DF, za využití modelu „N<sub>2</sub>@77K on oxidic surface“ od firmy Micrometrics.

### **2.3 EDX chemická analýza a elektronová mikroskopie**

Morfologie byla zkoumána pomocí mikrofotografií vzorků pořízených rastrovacím elektronovým mikroskopem JEOL JSM 7500F (firma JEOL) využívající chladnou katodu s emisí polems urychlujícím napětím 1 kV a pracujícím v tzv. „gently beam“ módu pro potlačení nabíjení nevodivých vzorků, jako jsou porézní anorganické oxidy. Každý vzorek byl nasnímán v několika různých zvětšeních a na několika různých místech pro získání reprezentativnější představy o morfologii.

Prvková analýza byla provedena za použití přístroje LYRA 3 (Tescan) vybaveném EDX analyzátorem AZtec X-Max 20 (Oxford Instruments). EDX měření byla provedena při zrychlovacím napětí 5 kV a 20 kV na třech plochách o rozměrech 400×400 μm pro každý snímek. Pro účely rozboru dat byly všechny získané hodnoty pro každý vzorek průměrovány.

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

V dalším textu budou materiály po kalcinaci označovány jako „B materiály“ a materiály po loužení jako „C materiály“. Na všech izotermách jsou body adsorpční větve zobrazeny ve světle modré barvě a body desorpční větve v barvě oranžové.

#### 3.1 Vliv zvolené metody aplikace ZrO<sub>2</sub> prekurzoru

Siliky byly obohaceny ZrO<sub>2</sub> prekurzorem buď pomocí depozice (D syntézy) v uzavřené nádobě, nebo impregnace volným odpařováním rozpouštědla (I syntézy). Vzorky připravené za využití impregnace byly získány s dvou i vícenásobným výtěžkem proti materiálům připraveným depozicí. To je možné vysvětlit prakticky nulovou ztrátou rozpuštěného prekurzoru při izolaci produktu po napouštění siliky, kdy je materiál suchý a rovnou připravený ke kalcinaci. Při depozici je prekurzor vázaný na povrch siliky stále v kontaktu s rozpouštědlem a tato vazba tak může být znovu rozdělena a část prekurzoru zpravidla zůstává rozpuštěna. Také vzhledem ke způsobu izolace materiálů připravených depozicí je zřejmé, že k jisté ztrátě prekurzoru došlo při převádění deponovaného materiálu na filtrační přepážku, při šetrnějším způsobu převádění vzorku bez dalšího ředění by mohla být ztráta na výtěžku do jisté míry eliminována.

Vzorek	Silika	výtěžek B [%]	výtěžek C [%]	BET S <sub>B</sub> [m <sup>2</sup> /g]	BET S <sub>C</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Zr/Si	Si [%]
D1	S001	39,41	13,31	478	12	-	-
D5	S001	21,68	7,09	489	12	-	-
D9	S001	16,80	4,06	468	14	-	-
I1	S001	95,77	110,64	195	106	5,7794	4,98
D3	S002	43,90	3,16	284	138	-	-
D7	S002	33,77	5,49	289	200	0,4962	15,30
D11	S002	20,90	4,31	413	81	-	-
I2	S002	94,46	109,94	163	225	2,0233	11,42
D4	SBA-15	42,83	35,02	506	116	-	-
D8	SBA-15	37,74	20,35	516	142	0,4926	16,82
D12	SBA-15	22,37	5,75	509	132	0,4150	22,24
I5	SBA-15	98,60	118,99	200	305	2,8906	9,81

Tabulka 4 Data pro vybrané syntézy

Výtěžek B byl definován jako:

$$\%_B = \left( \frac{m_B}{m_s + m_z} \right) \cdot 100 \quad (6)$$

$m_B$  je hmotnost vzorku po kalcinaci,  $m_s$  je hmotnost použité siliky a  $m_z$  je teoretické množství  $ZrO_2$  vzniklé z použitého prekurzoru.  $m_z$  je definován jako

$$m_z = \frac{m_p}{M_p} \cdot M_{ZrO_2} \quad (7)$$

kde  $m_p$  je hmotnost prekurzoru,  $M_p$  molární hmotnost prekurzoru a  $M_{ZrO_2}$  je molární hmotnost oxidu zirkoničitého. Molární hmotnost prekurzorů použitých v této bakalářské práci, stejně jako použitá molární hmotnost oxidu zirkoničitého, jsou uvedeny v tabulce č. 5.

sloučenina	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$ZrO_2$
M	322,25	339,2332	123,218

*Tabulka 5 použité molární hmotnosti pro výpočty*

Výtěžek C byl definován jako

$$\%_B = \left( \frac{m_C}{m_z} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

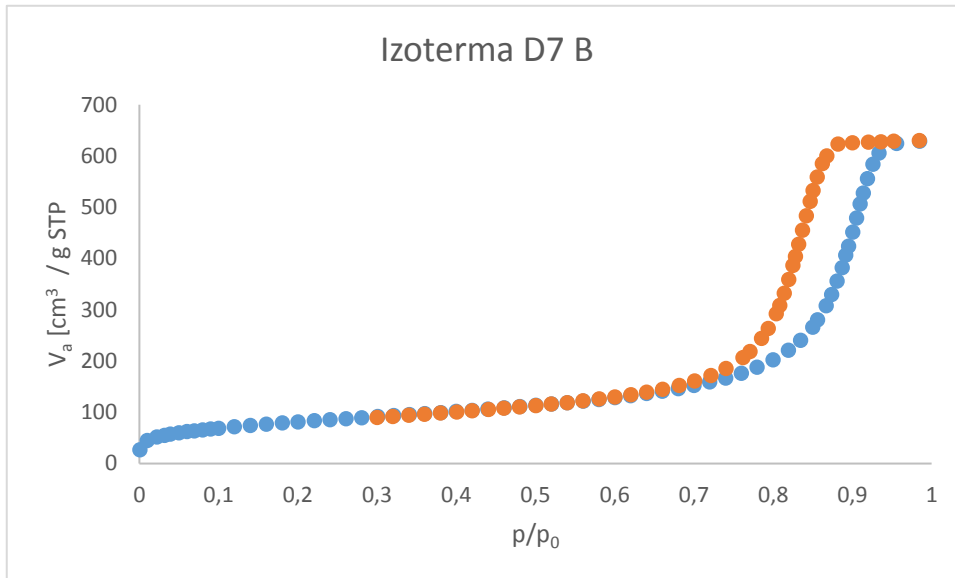
kde  $m_C$  je hmotnost vzorku po loužení.

Při srovnání B materiálů připravených na silice S001 se výtěžek materiálů připravených chemickou depozicí dostal nejvýše na hodnotu necelých 40 %, zatímco u materiálu připraveného impregnací, byl výtěžek větší než 95 %. Podobný trend lze sledovat i u ostatních silik, kdy u SBA-15 je výtěžek nejvýše necelých 43 % u depozice a 98 % u impregnace, a pro S002 je rozdíl pro depozici a impregnaci obdobný. Tyto trendy jsou zřejmé z tabulky č. 4.

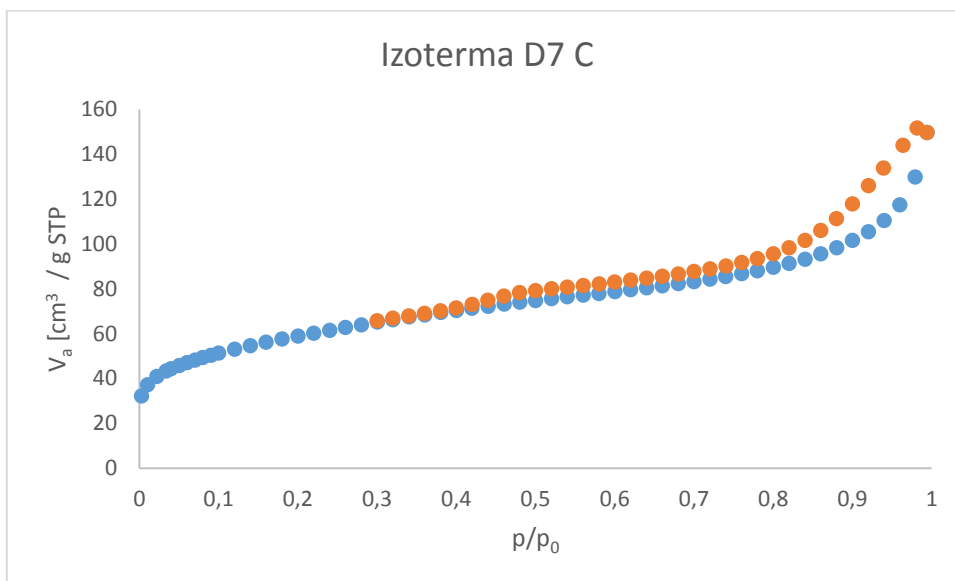
U C materiálů je rozdíl v oblasti výtěžku většinou prohlouben. Deponované materiály ztrácí většinu své hmoty loužením, což nasvědčuje menšímu množství Zr prekurzoru uchycenému ve struktuře siliky a odpovídá hodnotám poměru Zr/Si pro příslušné materiály. Naopak impregnované materiály dosahují výtěžků přesahujících 100 %, což nasvědčuje nedokonalému loužení siliky.

Dalším faktorem, který je ovlivněn metodou aplikace prekurzoru, je specifický povrch připravených vzorků. Na většině uvedených vzorků lze pozorovat pro C materiály u deponovaných materiálů výrazně nižší specifický povrch. To je možné vysvětlit vyšší hustotou oxidu zirkoničitého ve srovnání s oxidem křemičitým vzhledem ke vztahování plochy k hmotnosti. U S001 je povrch významně snížen loužením, což napovídá o výrazné zásluze siliky na vysokém specifickém povrchu B materiálů. Podobně výrazný trend lze pozorovat i ostatních silik, kdy sni-

žení specifického povrchu tvoří nedělitelnou součást loužícího procesu. Výjimku tohoto pravidla tvoří syntézy I2 a I5, kdy je specifický povrch zvýšen, což může být způsobeno vysokým stupněm zaplnění pórů oxidem zirkoničitým, který je pak v porézní formě uvolněn loužením.



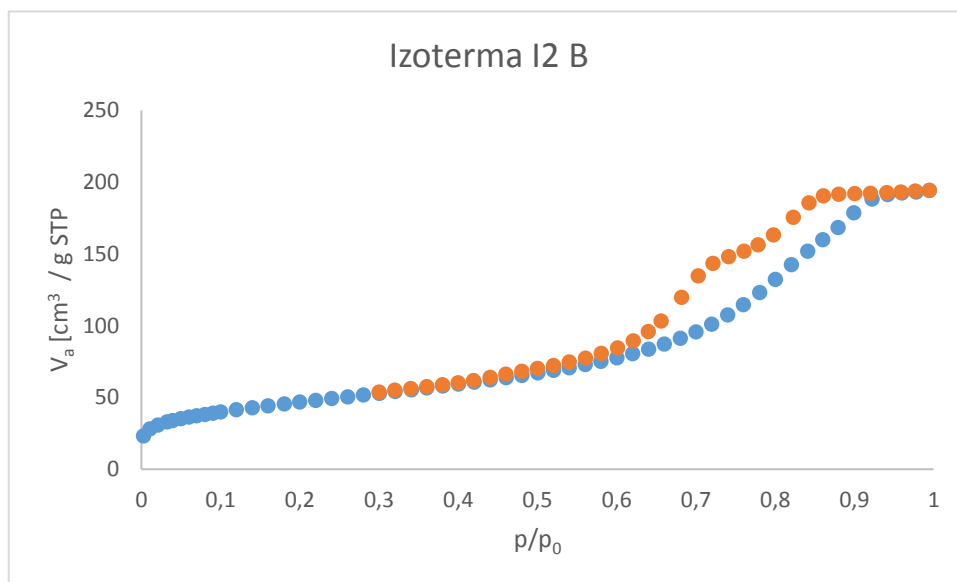
Graf 1



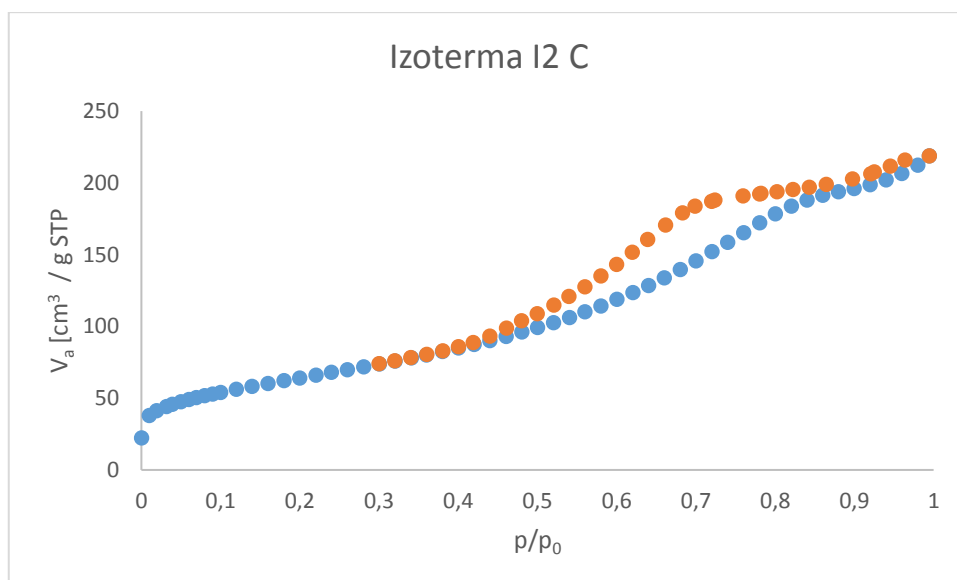
Graf 2

Například izoterma v grafu 1 je prakticky stejného tvaru jako izoterma použité siliky a naznačuje příliš nezměněnou porézní strukturu s nízkým obsahem prekursoru odpovídající dostupným datům k depozici. Na grafu 2 izotermy leptaného vzorku je možné sledovat významné snížení adsorbovaného množství plynu a deformaci hysterezní smyčky naznačující změnu velikosti mesopórů v tomto materiálu. U grafů 3 a 4 lze pak sledovat izotermy reprezentující vzo-

rek připravený impregnací na stejné silice. Izoterma I2 B vykazuje značné snížení adsorbovaného množství, naznačující zaplnění pórů a deformaci hystereze ve srovnání s původní silikou. Je možné si také povšimnout, že izoterma vzorku I2 B vykazuje dva inflexní body na hysterezní smyčce, což naznačuje existenci dvou rozdílných velikostí pórů. Izoterma I2 C zachycuje podobné adsorbované množství plynu s hysterezí obdobného, avšak pravidelnějšího tvaru, který naznačuje částečné rozpuštění siliky, korespondující s prvkovou analýzou (viz tabulka č. 4).



Graf 3

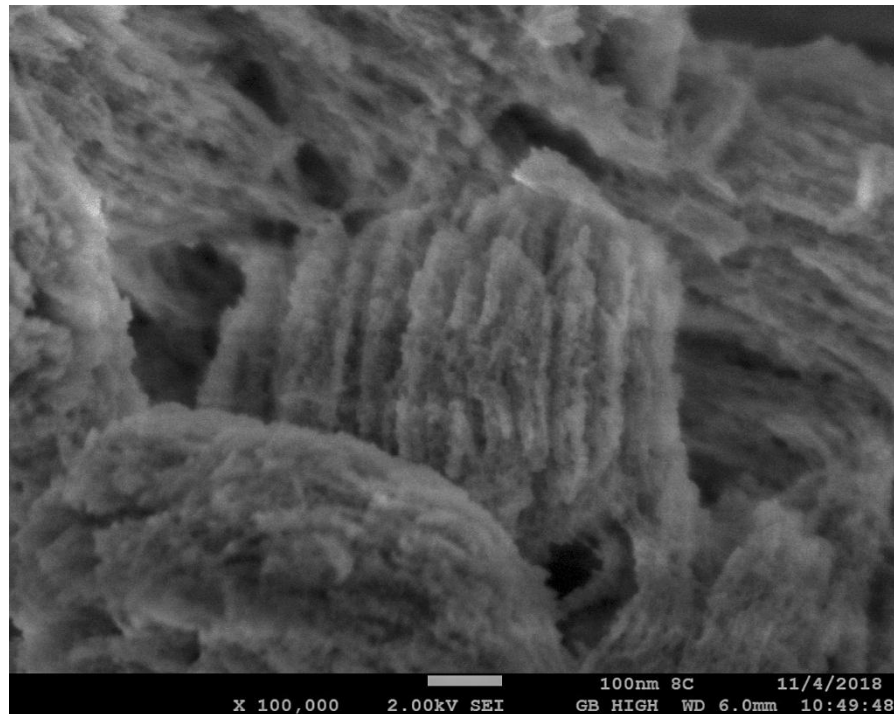


Graf 4

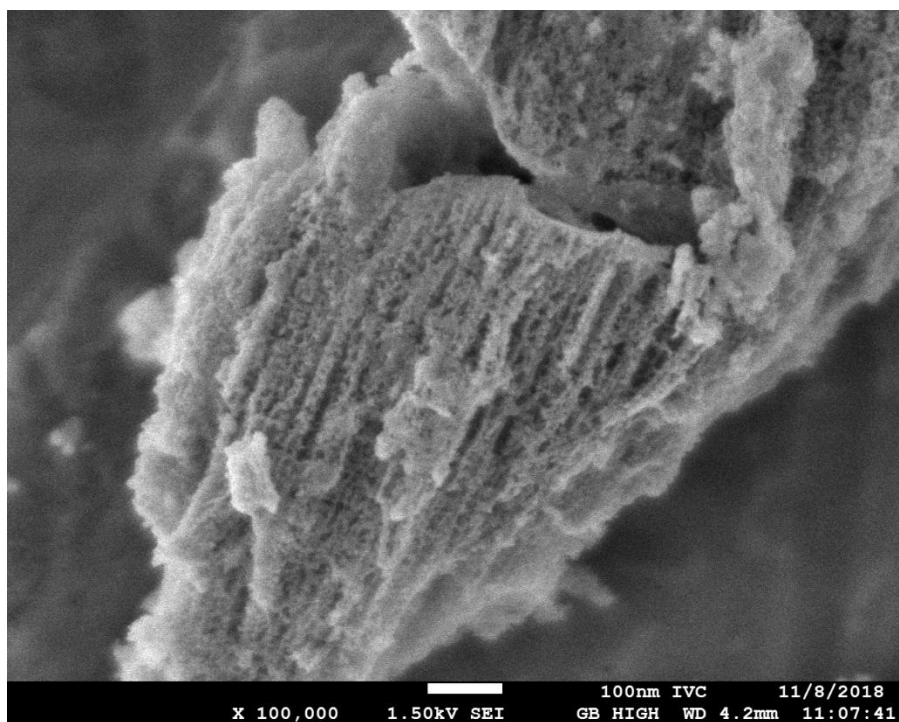
Materiály impregnované byly také lépe zbaveny sodných iontů při vyplachování. Jejich koncentrace ve vzorcích obvykle nepřesáhla 4 hm. %, zatímco u deponovaných vzorků se pohybovala mezi 6 – 9 hm. %. Poměr Zr/Si vyjadřující nadbytek Zr proti Si lze nalézt v tabulce č. 4.

Hodnoty tohoto poměru se u depozice dosahují maximálně 0,5, což vyjadřuje dvojnásobný přebytek Si, tedy nedokonalé loužení, případně malé množství zachyceného prekursoru oxidu zirkoničitého. Proti tomu lze u impregnace pozorovat dvojnásobný až téměř šestinásobný přebytek Zr proti Si naznačující úspěšnou impregnaci i loužení.

Snímky ze SEM pro vzorky D8 a I5 (obrázky 4 a 5) připravované pomocí SBA-15 ukazují poměrně pravidelně porézní materiály naznačující úspěšnou depozici a impregnaci prekursoru oxidu zirkoničitého. Porézní struktura na obrázku č. 5 koreluje s představou, že v SBA-15 vznikají jisté „nanotyčinky“ propojené mezi sebou, kopírující tak vnitřní strukturu pórů této siliky. I5 také působí ve srovnání s D8 kompaktněji. Pro vizuální srovnání s použitou silikou viz obrázek č. 6.



Obrázek 4 Fotografie ze SEM D8 po loužení



Obrázek 5 Fotografie ze SEM I5 po loužení

### 3.2 Vliv použité siliky

Pro práci byly využity 4 různé struktury definující materiály s porézní strukturou. Při srovnání syntéz provedených stejnou metodou (impregnací) z podobné koncentrace zirkoničitých iontů ze stejného prekurzoru dusičnanu zirkonylu lze posoudit jejich vliv na připravený materiál.

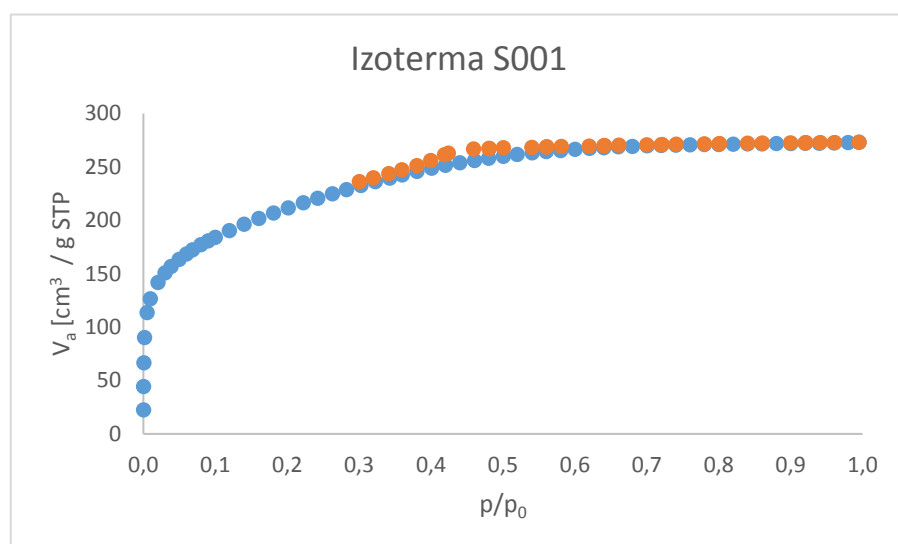
Vzorek	I1	I2	I4	I5
Silika	S001	S002	S007	SBA-15
c Zr <sup>4+</sup> [mol/l]	2,08	1,77	2,16	2,14
výtěžek B [%]	95,77	94,46	58,03	98,60
výtěžek C [%]	110,64	109,94	55,59	118,99
BET S <sub>B</sub> [m <sup>2</sup> /g]	195	163	160	200
BET S <sub>C</sub> [m <sup>2</sup> /g]	106	225	114	305
D <sub>PB</sub> [nm]	3,66 ± 2,5	12,1 ± 10	6,74 ± 4,5	7,1 ± 5
D <sub>PC</sub> [nm]	4,57 ± 2,1	8,2 ± 6,9	5,06 ± 3	6,76 ± 4,5
Zr/Si	5,78	2,02	6,79	2,89
Si [%]	4,98	11,42	4,75	9,81
Na [%]	2,88	3,52	1,65	3,31
w <sub>C</sub> Zr/Zr+Si	0,85	0,67	0,87	0,74

Tabulka 6 Údaje o syntézách pro srovnání silik

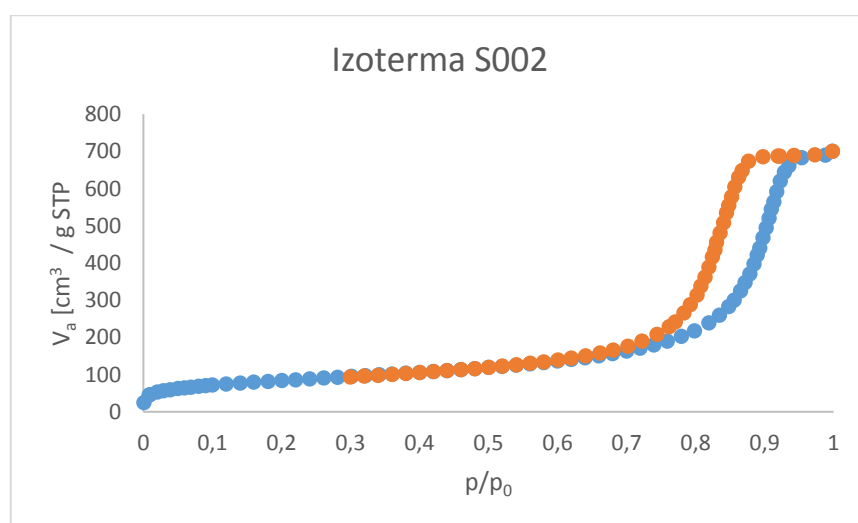
Z hlediska výtěžku jsou siliky S001 a S002 a SBA-15 srovnatelné, výjimku zde tvoří silika S007 s téměř polovičními hodnotami výtěžku (viz tabulka č. 6). To je způsobeno ztrátou vzorku při neopatrné manipulaci při přesouvání z kalcinačního reaktoru a lze předpokládat, že z hlediska výtěžku tato silika dosahuje obdobných výsledků jako ostatní.

Nejzásadnější rozdíl lze pozorovat v hodnotách specifického povrchu. U všech B vzorků byl významně snížen jejich specifický povrch, což nasvědčuje jejich úspěšnou impregnaci. Specifický povrch C vzorků je v případě siliky S002 a SBA-15 dokonce stoupá, což nasvědčuje dobremu loužení siliky, nebo naopak jejímu zachování, které může specifický povrch uměle navyšovat. Vzhledem k vyššímu obsahu křemíku obou vzorků, a nižším poměru Zr/Si je druhá teorie pravděpodobnější (viz tabulka č. 6).

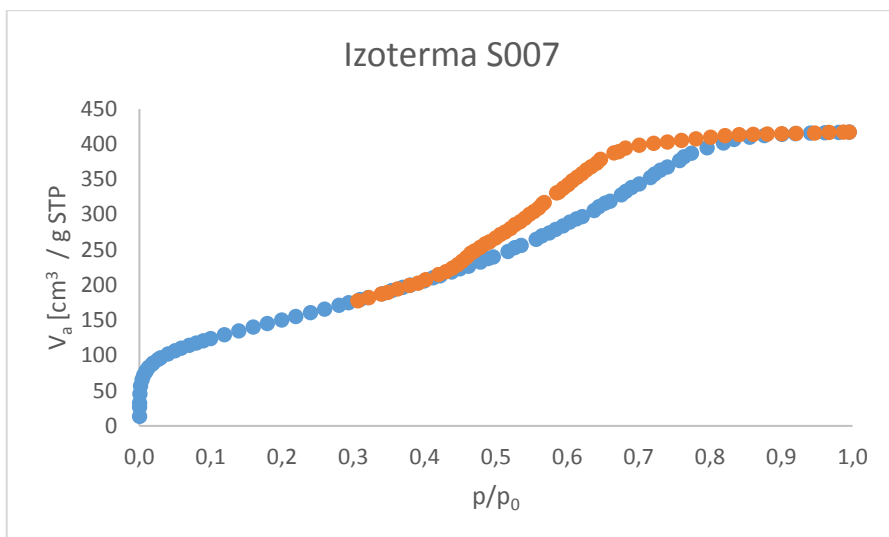
Izotermy původních silik jsou zobrazeny níže:



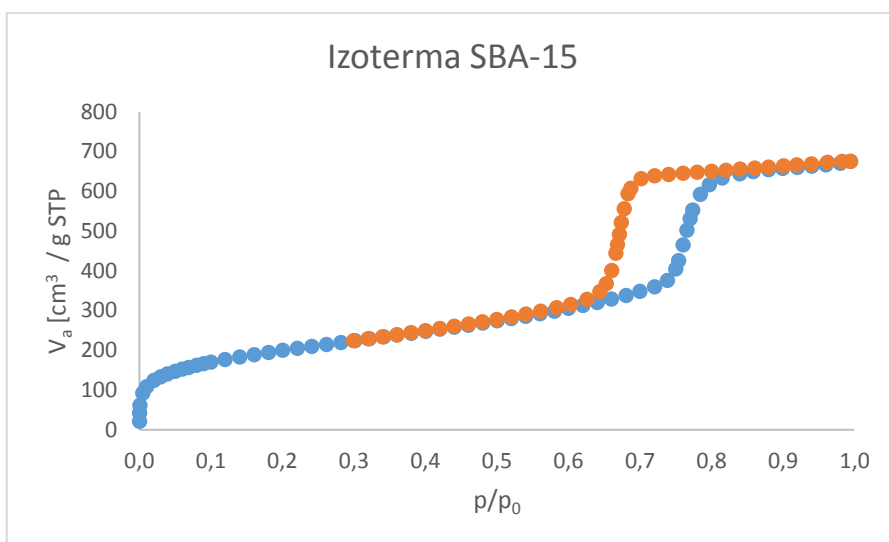
Graf 5



Graf 6

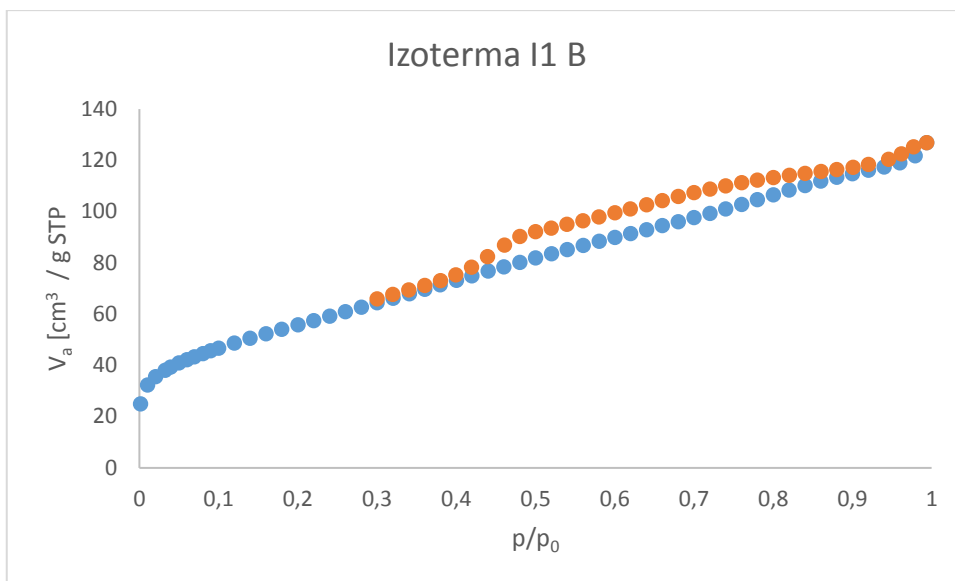


Graf 7

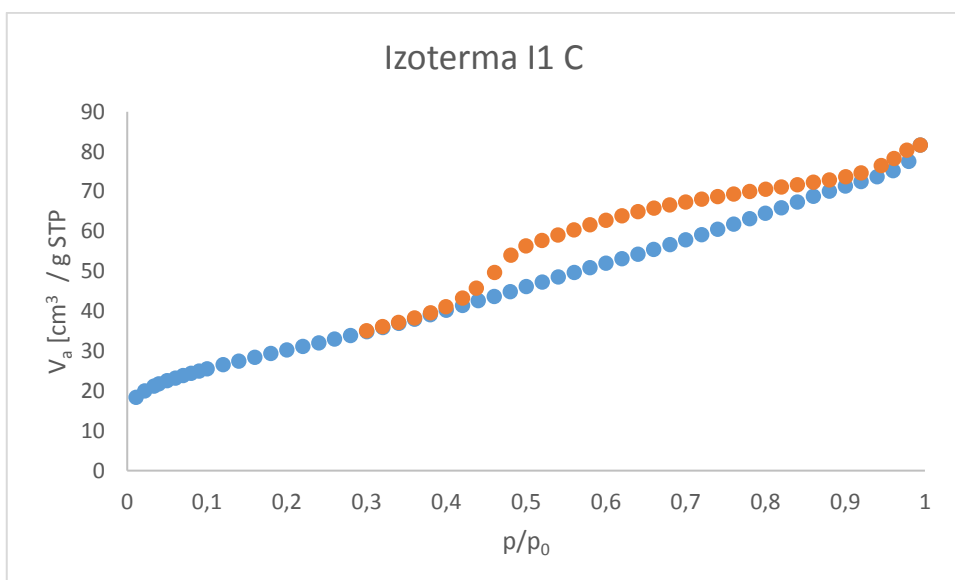


Graf 8

Porovnáním B izoterm s původními silikami lze sledovat snížené adsorbované množství plynu, které odpovídá zaplnění pórů. Jelikož se v případě S001 jedná o mikroporézní materiál, tvar izotermy je také výrazně změněn na téměř lineární. Hystereze značí tvorbu malého množství struktur s mesopóry. Izoterma C vzorku I1 vyjadřuje ještě menší množství adsorbovaného plynu a změnu tvaru a velikosti pórů leptáním.

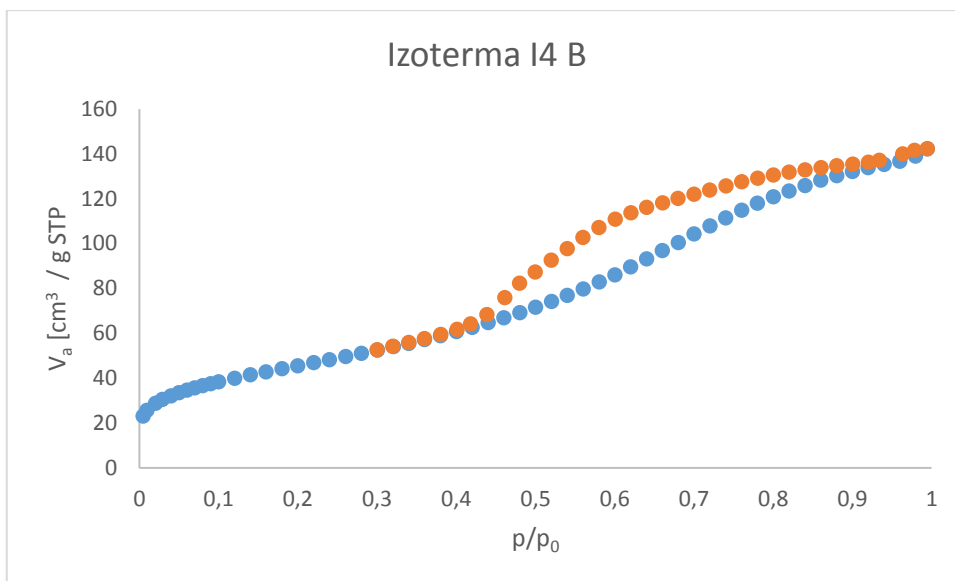


Graf 9

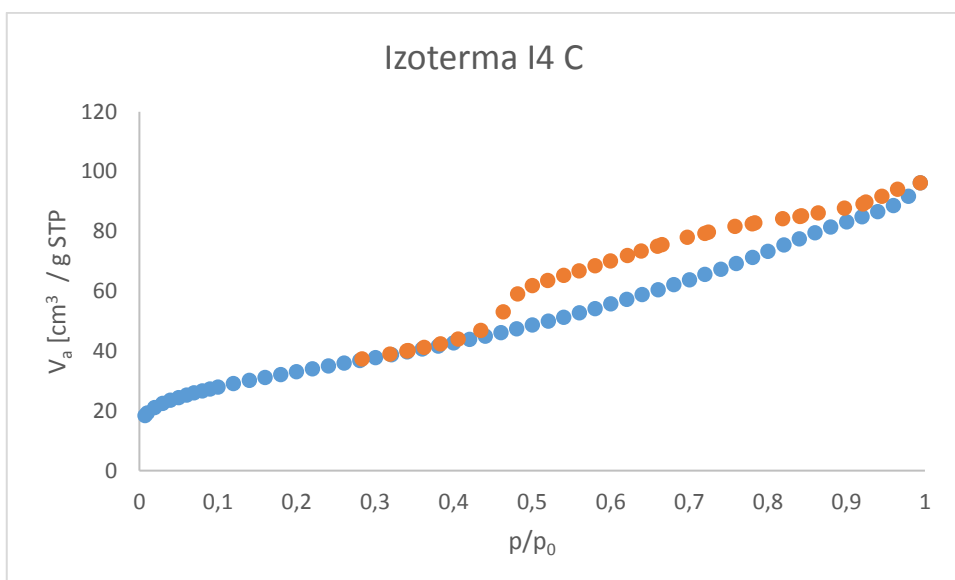


Graf 10

U siliky S007 se adsorbovaný objem plynu pohybuje na asi čtyřikrát nižších hodnotách než pro původní siliku. Její B izoterma vykazuje pravidelnější hysterezi a naznačuje zachování tvaru pórů. Deformovaná C izoterma pak naznačuje změnu ve struktuře pórů.



Graf 11



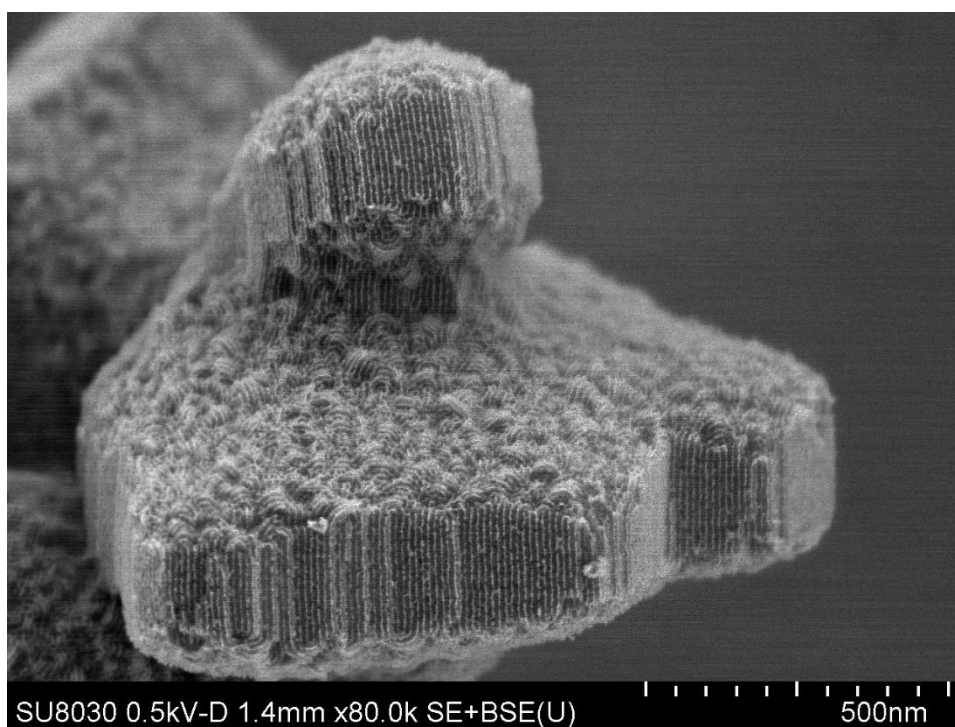
Graf 12

Izotermy pro vzorky I2 a I5 byly rozebrány výše.

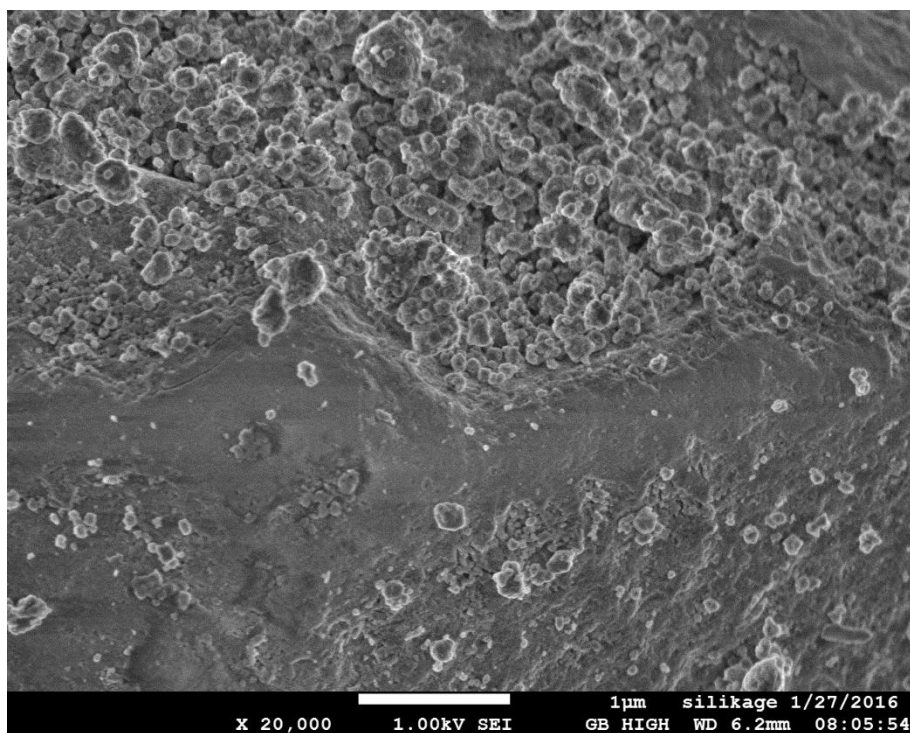
Použité siliky měly vliv na šíři pórů syntetizovaných materiálů. Pro S001 byla šíře po naplnění prekurzorem mírně zvýšena o asi 1 nm, což lze vysvětlit formací porézních struktur na povrchu a následně byla leptáním zvýšena o další 1 nm, což lze přisoudit rozpouštění silikových pórů. U ostatních materiálů došlo vždy s každým krokem ke snížení šířky pórů. Nejvýraznější snížení této hodnoty lze pozorovat u S002, kdy dochází ke změně více než 10 nm. To odpovídá dobré impregnaci siliky prekurzorem, který může snáze putovat většími póry. Po loužení jsou pak póry dále sníženy, což naznačuje úbytek původní siliky s většími póry.

Z hlediska loužení silik jsou S001 a S007 vhodnějšími materiály. Jejich Zr/Si poměr je až třikrát vyšší než pro S002 a SBA-15 a také obsahují menší množství sodíku (viz tabulka č.6).

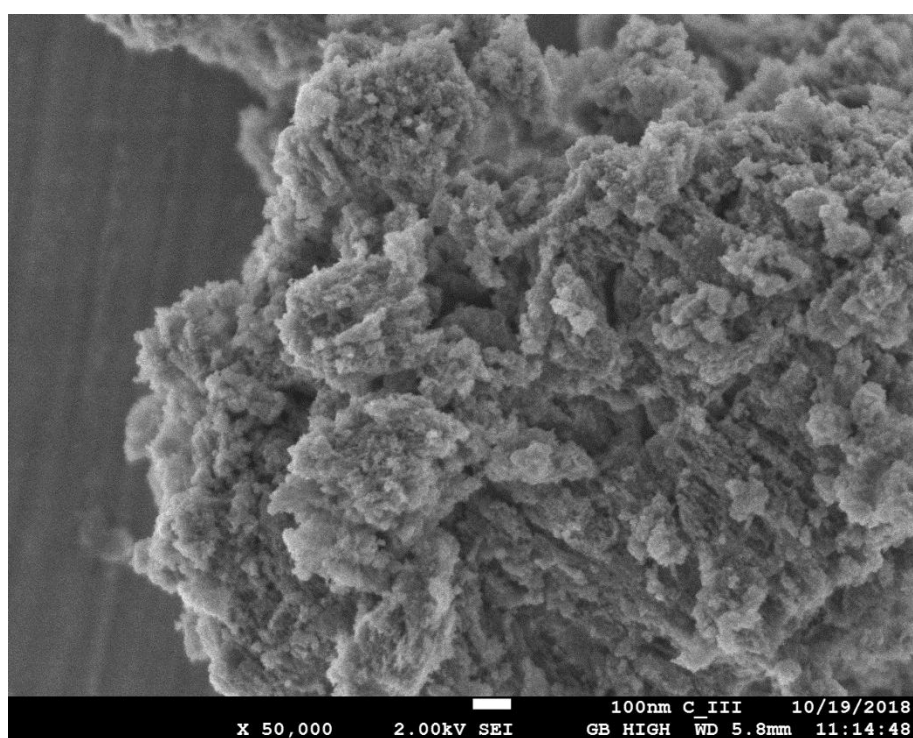
Dalším z faktorů ovlivněných použitým strukturou definujícím činidlem je morfologie vzorků pozorovatelná na snímcích z elektronového mikroskopu. Na obrázcích č. 6 a č. 7 jsou snímky dvou použitých silik SBA-15 a S007. Při srovnání obrázku č. 6 se snímkem č. 5 lze sledovat obdobně tvarovanou strukturu naznačující úspěšnou impregnaci siliky prekurzorem. Morfologie vzorku I5 byla popsána výše. Na obrázku č. 6 lze vidět porézní strukturu, která je svou velikostí pórů srovnatelná se strukturou definujícím S007 na obrázku č. 5.



Obrázek 6 Fotografie ze SEM siliky SBA-15



Obrázek 7 Fotografie ze SEM siliky S007



Obrázek 8 Fotografie ze SEM vzorku 14

Morfologická podobnost vzorků však nevylučuje možnost záměny syntetizovaného  $\text{ZrO}_2$  za  $\text{SiO}_2$  naleptaného NaOH.

### 3.3 Vliv způsobu odpařování

Materiály I2 a I3 byly připraveny za prakticky shodných podmínek s jediným rozdílem ve způsobu odpařování rozpouštědla, kdy z materiálu I3 bylo rozpouštědlo odpařeno za pomoci podtlaku. Vzhledem ke kondenzaci vody na nezahříváných stěnách nádoby nebyl proces impregnace urychlen, ba naopak prodloužen. Tento nedostatek však lze eliminovat využitím upravené aparatury.

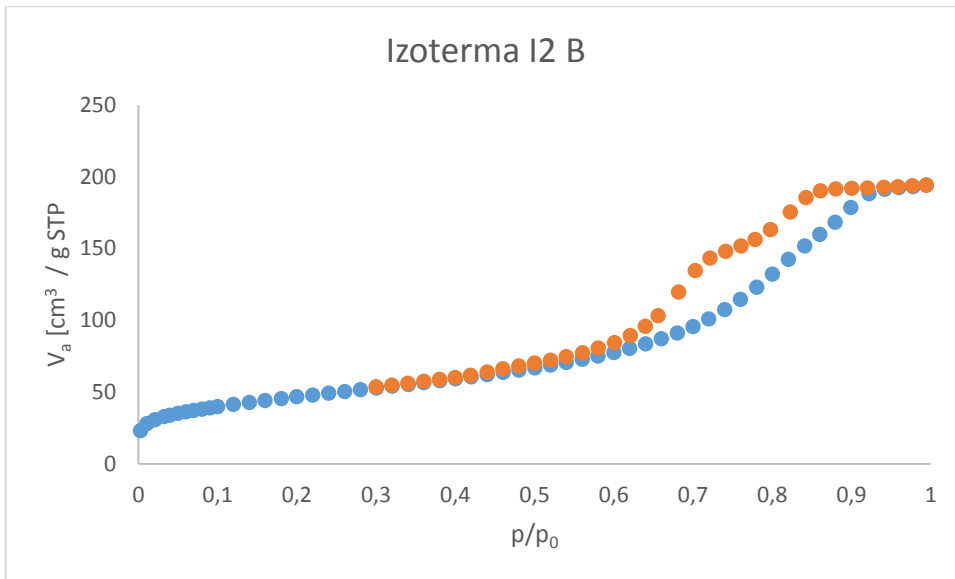
Výtěžky obou materiálů byly srovnatelné jak pro B (vyšší než 94 %), tak pro C (kolem 102 %) vzorky. Zatímco materiál připravený za normálního tlaku specifický povrch s loužením zvyšuje, materiál připravený za sníženého tlaku plochu snižuje. Snížení může být vysvětleno vyloužením původní siliky zvyšující tuto hodnotu.

Izotermie I2 B a I3 B jsou podobné. Výše zmíněné inflexní body v izotermě I2 B lze nalézt jako náznak i na izotermě I3 B; výskyt dvou různých velikostí pórů je tedy zachován.

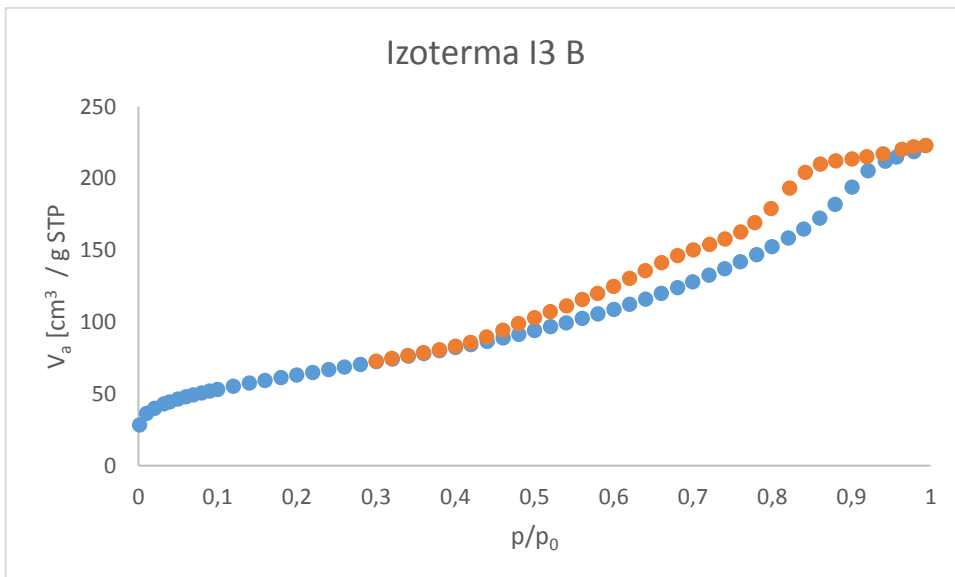
U vzorku I3 lze pozorovat ještě výraznější snížení šířky pórů ve srovnání s původní silikou, což může značit vyšší stupeň zaplnění pórů prekurzorem, což je dále podpořeno porovnáním původní izotermie silikagelu, kde je patrná zásadní změna morfologie. Po loužení je šířka pórů dále snižována u obou vzorků. Vzorek I3 byl ochotnější k loužení a zachoval vyšší poměr Zr/Si a asi o 3 % méně křemíku. Obsah sodíku v konečném produktu je srovnatelný.

Vzorek	I2	I3
Silika	S002	S002
c Zr <sup>4+</sup> [mol/l]	1,77	1,77
výtěžek B [%]	94,46	94,06
výtěžek C [%]	102,86	101,91
BET S <sub>B</sub> [m <sup>2</sup> /g]	163	223
BET S <sub>C</sub> [m <sup>2</sup> /g]	225	188
D <sub>PB</sub> [nm]	12,1 ± 10	7 ± 4,9
D <sub>PC</sub> [nm]	8,2 ± 6,9	5,2 ± 4
Zr/Si	2,02	3,28
Si [%]	11,42	8,37
Na [%]	3,52	4,29

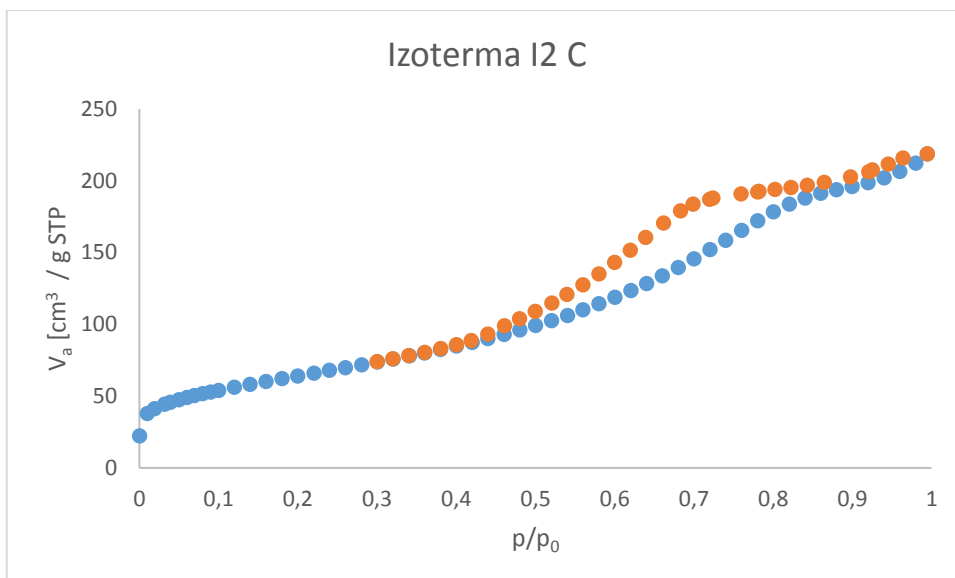
Tabulka 7 Údaje pro srovnání způsobu odpařování



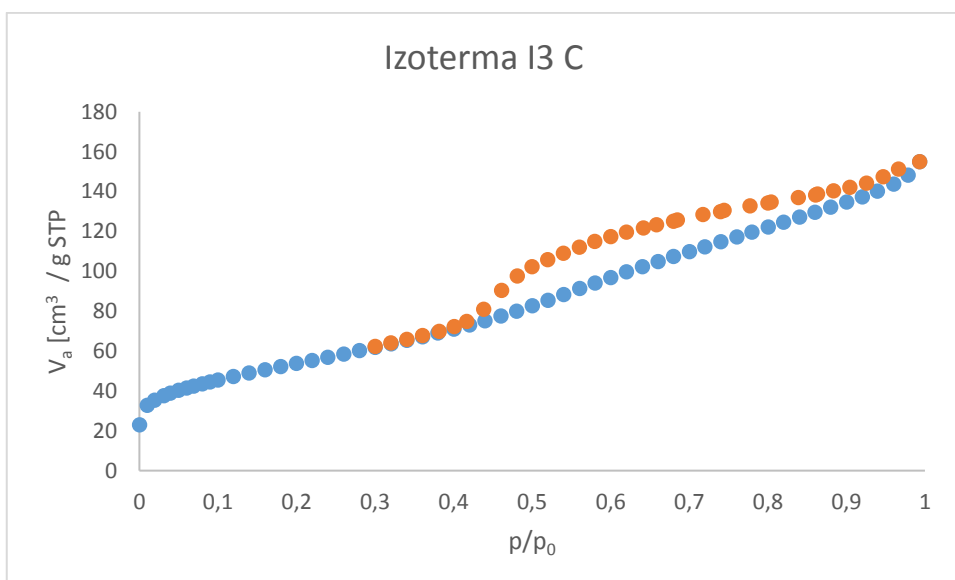
Graf 13



Graf 14

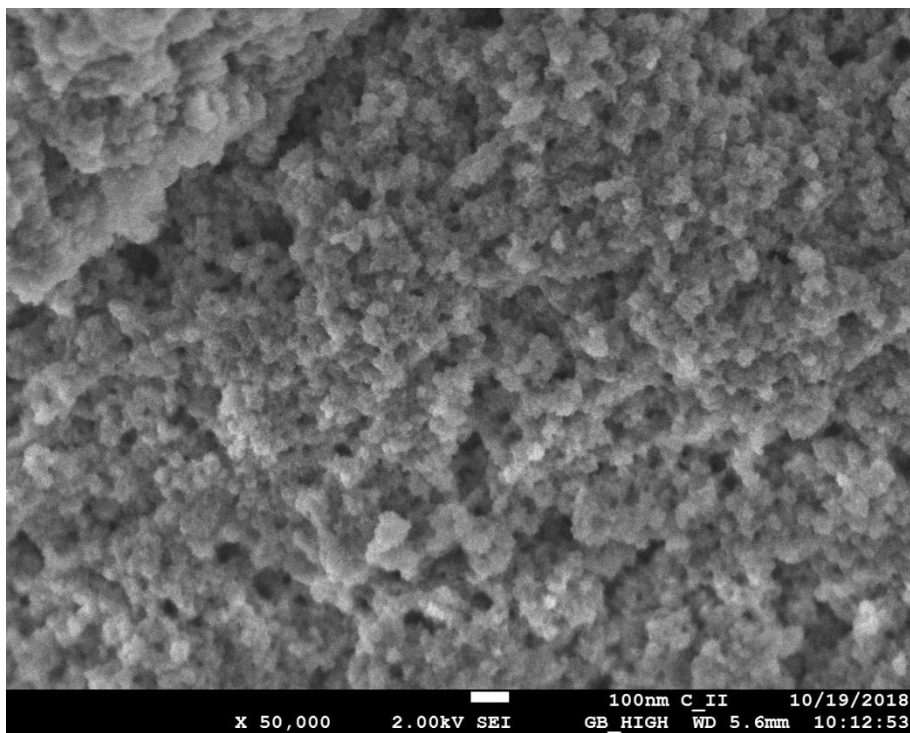


Graf 15

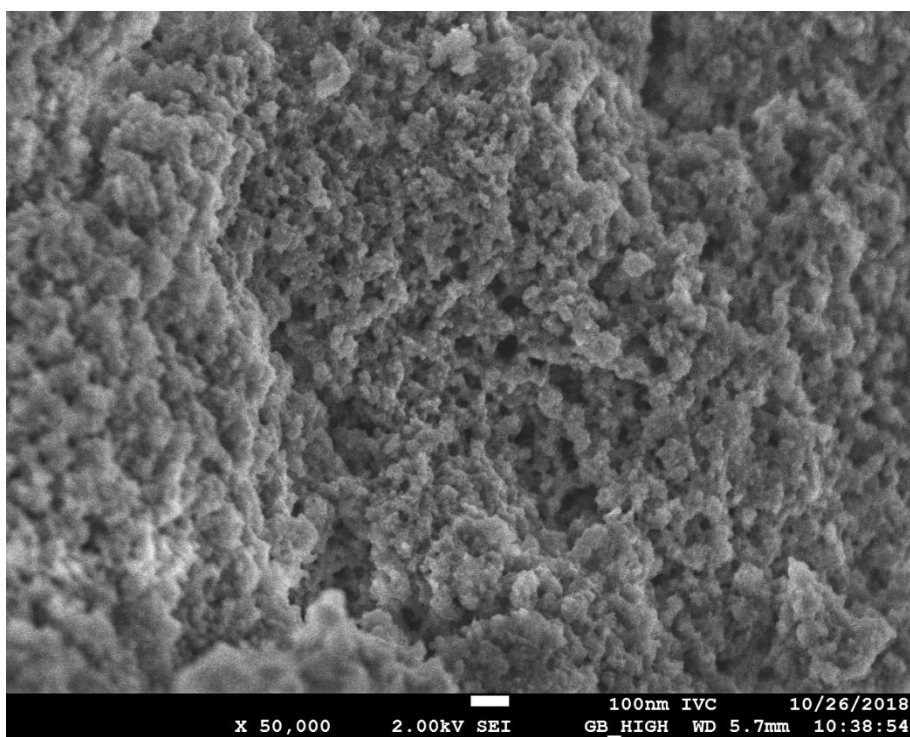


Graf 16

Dle snímků ze SEM jsou oba připravené vzorky morfologicky velmi podobné (viz obrázky č. 9 a 10), vyobrazující hustou nepravidelnou porézní sít', což mimo jiné poukazuje na re-produkovatelnost metody.



Obrázek 9 Fotografie ze SEM I2 po loužení



Obrázek 10 Fotografie ze SEM I3 po loužení.

## 4 ZÁVĚR

Testováním navržených metod přípravy a zkoumáním vlastností připravených vzorků se dospělo k následujícím závěrům:

Výtěžek syntéz je silně závislý na zvolené metodě, kdy impregnace poskytuje několikanásobně vyšší výtěžky nežli chemická depozice. Materiály připravené impregnací jsou také efektivněji zbaveny zbytků hydroxidu a křemičitanu sodného. Vzorky, které jsou pouze kalcinovány, mají obvykle vyšší specifický povrch než vzorky, které jsou následně louženy. Tato skutečnost odpovídá předpokladu vzhledem k rozdílu hustot oxidu křemičitého a zirkoničitého a vztahování plochy na jednotku hmotnosti.

Z hlediska výtěžku jsou při využití impregnace použité siliky srovnatelné kvality. Při loužení silikové struktury je možné připravit materiály s nižším obsahem křemíku a sodíku pomocí silikagelů S001 a S007, avšak za cenu získání nižšího specifického povrchu. Naproti tomu lze využít silik S002 a SBA-15 pro syntézu materiálů s vyšším specifickým povrchem a většími póry za cenu vyšší kontaminace produktu křemíkem a sodíkem. Tato cesta by mohla být optimalizována přidávkou druhého, případně třetího opakovaného vymývání siliky hydroxidem sodným.

Vliv sníženého tlaku při odpařování rozpouštědla dle dostupných údajů nevylepší vlastnosti připravených materiálů.

Materiály získané po kalcinaci ( $ZrO_2$  na  $SiO_2$  nosiči) dosahovaly nejvýše specifického povrchu  $516 \text{ m}^2/\text{g}$  a nejvyšší šířky pórů  $26 \pm 20 \text{ nm}$ . Materiály dále upravené loužením hydroxidem sodným dosáhly hodnoty  $305 \text{ m}^2/\text{g}$  a nejvyšší šířky pórů  $25,2 \pm 13 \text{ nm}$ . Oba druhy připravených materiálů jsou vhodné pro použití jako nosiče katalyzátorů, což by mohlo být zajímavým předmětem dalšího výzkumu.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] SHIMODA, Naohiro, Kyoko NAKAYAMA, Keiko KIYOTA a Shigeo SATOKAWA. Synthesis of tetragonal zirconia in mesoporous silica and its catalytic properties for methanol oxidative decomposition. *RSC Advances* [online]. 2017, **7**(88), 55819-55829 [cit. 2019-03-13]. DOI: 10.1039/C7RA10942C. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA10942C>
- [2] YAMAGUCHI, Tsutomu. Application of ZrO<sub>2</sub> as a catalyst and a catalyst support. *Catalysis Today* [online]. 1994, **20**(2), 199-217 [cit. 2019-03-13]. DOI: 10.1016/0920-5861(94)80003-0. ISSN 09205861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0920586194800030>
- [3] NIELSEN, Ralph a Gerhard WILFING. Zirconium and Zirconium Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. 2. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, s. 753 - 776 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1002/14356007.a28\_543.pub2. ISBN 3527306730. Dostupné z: [http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a28\\_543.pub2](http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a28_543.pub2)
- [4] JAENICKE, S., G. K. CHUAH, V. RAJU a Y. T. NIE. Structural and Morphological Control in the Preparation of High Surface Area Zirconia. *Catalysis Surveys from Asia* [online]. 2008, **12**(3), 153-169 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1007/s10563-008-9048-2. ISSN 1571-1013. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10563-008-9048-2>
- [5] OHTSUKA, Shota, Takuma NEMOTO, Rikako YOTSUMOTO, Yasuhiro YAMADA, Fumiya SATO, Ryoji TAKAHASHI a Satoshi SATO. Vapor-phase catalytic dehydration of butanediols to unsaturated alcohols over yttria-stabilized zirconia catalysts. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2019, **575**, 48-57 [cit. 2019-04-19]. DOI: 10.1016/j.apcata.2019.02.013. ISSN 0926860X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X19300699>
- [6] AFLAKI, Mina a Fatemeh DAVAR. Synthesis, luminescence and photocatalyst properties of zirconia nanosheets by modified Pechini method. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2016, (221), 1071-1079 [cit. 2019-04-19]. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.06.067. ISSN 01677322. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732216312685>

- [7] YAO, Jiajia, Naiwang LIU, Li SHI a Xin WANG. Sulfated zirconia as a novel and recyclable catalyst for removal of olefins from aromatics. *Catalysis Communications* [online]. 2015, (66), 126-129 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1016/j.catcom.2015.03.025. ISSN 15667367. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736715001284>
- [8] OH, Jinho, Sungeun YANG, Chanyeon KIM, Inchang CHOI, Jae KIM a Hyunjoo LEE. Synthesis of biolubricants using sulfated zirconia catalysts. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2013, (455), 164-171 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.01.032. ISSN 0926860X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X13000690>
- [9] BOLDOG, Ishtvan, Pavel ČIČMANEC, Yadolah GANJKHANLOU a Roman BULÁNEK. Surfactant templated synthesis of porous VO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for ethanol conversion to acetaldehyde. *Catalysis Today* [online]. 2018, **304**, 64-71 [cit. 2019-04-07]. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.08.034. ISSN 09205861. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586117305564>
- [10] GULDHE, Abhishek, Poonam SINGH, Faiz ANSARI, Bhaskar SINGH a Faizal BUX. Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalysts. *Fuel* [online]. 2017, (187), 180-188 [cit. 2019-04-19]. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.09.053. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236116309103>
- [11] WEI, Shaoping, Yitong ZHAO, Guoli FAN, Lan YANG a Feng LI. Structure-dependent selective hydrogenation of cinnamaldehyde over high-surface-area CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> composites supported Pt nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017, (322), 234-245 [cit. 2019-04-26]. DOI: 10.1016/j.cej.2017.04.026. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894717305533>
- [12] LONG, Liu-Liu, Ke XIA, Wan-Zhong LANG, Li-Ling SHEN, Qiang YANG, Xi YAN a Ya-Jun GUO. The comparison and optimization of zirconia, alumina, and zirconia-alumina supported PtSnIn trimetallic catalysts for propane dehydrogenation reaction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2017, (51), 271-

- 280 [cit. 2019-04-20]. DOI: 10.1016/j.jiec.2017.03.012. ISSN 1226086X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X1730117X>
- [13] HENCH, Larry L. a Jon K. WEST. The sol-gel process. *Chemical Reviews* [online]. 1990, **90**(1), 33-72 [cit. 2019-05-20]. DOI: 10.1021/cr00099a003. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00099a003>
- [14] PAL, Nabanita a Asim BHAUMIK. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2013, **189-190**, 21-41 [cit. 2019-05-25]. DOI: 10.1016/j.cis.2012.12.002. ISSN 00018686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868612001686>
- [15] SAVIC, Slavica, Katarina VOJISAVLJEVIC, Milica POČUČA-NEŠIĆ, Kristina ZIVOJEVIC, Minja MLADENOVIC a Nikola KNEZEVIC. Hard Template Synthesis of Nanomaterials Based on Mesoporous Silica. *Metallurgical and Materials Engineering* [online]. 2018, **24**(4), 225-241 [cit. 2019-05-25]. DOI: 10.30544/400. ISSN 2217-8961. Dostupné z: <https://metall-mater-eng.com/index.php/home/article/view/400>
- [16] GU, Dong, Wolfgang SCHMIDT, Christian M. PICHLER et al. Surface-Casting Synthesis of Mesoporous Zirconia with a CMK-5-Like Structure and High Surface Area. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2017, **56**(37), 11222-11225 [cit. 2019-05-28]. DOI: 10.1002/anie.201705042. ISSN 14337851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201705042>
- [17] YUAN, Kangkang, Xiaotong JIN, Zhichao YU, Xinzhu GAN, Xinqiang WANG, Guanghui ZHANG, Luyi ZHU a Dong XU. Electrospun mesoporous zirconia ceramic fibers for catalyst supporting applications. *Ceramics International* [online]. 2018, **44**(1), 282-289 [cit. 2019-06-05]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.171. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884217320989>
- [18] YUAN, Kangkang, Xiaotong JIN, Chonghe XU a Xinqiang WANG. Manipulation of electrospun mesoporous zirconia nanofiber with enhanced surface area and catalytic property. *Ceramics International* [online]. 2019, **45**(10), 13414-13421 [cit. 2019-06-05]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.04.039. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884219308600>

- [19] CUI, Yu-hang, Zhong-chao HU, Yu-duo MA et al. Porous nanostructured ZrO<sub>2</sub> coatings prepared by plasma spraying. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2019, **363**, 112-119 [cit. 2019-06-05]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.02.059. ISSN 02578972. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025789721930204X>
- [20] SING, Kenneth S.W. The use of gas adsorption for the characterization of porous solids. *Colloids and Surfaces* [online]. 1989, **38**(1), 113-124 [cit. 2019-07-04]. DOI: 10.1016/0166-6622(89)80148-9. ISSN 01666622. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0166662289801489>
- [21] THOMMES, Matthias, Katsumi KANEKO, Alexander V. NEIMARK, James P. OLIVIER, Francisco RODRIGUEZ-REINOSO, Jean ROUQUEROL a Kenneth S.W. SING. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2015, **87**(9-10), 1051-1069 [cit. 2019-07-05]. DOI: 10.1515/pac-2014-1117. ISSN 1365-3075. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/pac.2015.87.issue-9-10/pac-2014-1117/pac-2014-1117.xml>
- [22] PECHOUŠEK, Jiří. *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu* [online]. b.r., , 1-19 [cit. 2019-07-07]. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>
- [23] DUDÁK, Michal. *Stanovení texturních vlastností fyzisorpci dusíku* [online]. b.r., , 1-6 [cit. 2019-07-07]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/TV.pdf?redirected>
- [24] SWAPP, Susan. Scanning Electron Microscopy (SEM). *Integrating research and education* [online]. b.r. [cit. 2019-07-06]. Dostupné z: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)
- [25] GOODGE, John. Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). *Integrating research and education* [online]. b.r. [cit. 2019-07-06]. Dostupné z: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/eds.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html)