



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

# Příprava nanočástic oxidů těžkých kovů

## Bakalářská práce

*Studijní program:* B3942 – Nanotechnologie  
*Studijní obor:* 3942R002 – Nanomateriály  
*Autor práce:* **Ondřej Seibert**  
*Vedoucí práce:* Ing. Jan Grégr  
*Konzultant:* Ing. Stanislav Nevyhoštěný





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

# Preparation of heavy metal oxides nanoparticles

## Bachelor thesis

*Study programme:* B3942 – Nanotechnology  
*Study branch:* 3942R002 – Nanomaterials

*Author:* **Ondřej Seibert**  
*Supervisor:* Ing. Jan Grégr  
*Consultant:* Ing. Stanislav Nevyhoštěný



## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Ondřej Seibert  
Osobní číslo: M14000146  
Studijní program: B3942 Nanotechnologie  
Studijní obor: Nanomateriály  
Název tématu: Příprava nanočástic oxidů těžkých kovů  
Zadávající katedra: Katedra chemie

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

1. Proveďte literární rešerši přípravy nanočástic těžkých kovů (od Fe po Bi).
2. Zaměřte se podrobněji na přípravu nanočásti oxidů vzácných zemin.
3. Vyhodnoňte publikované metody přípravy nanočástic oxidů těžkých kovů z hlediska jejich realizace v laboratořích KCH TUL.
4. Vyzkoušejte alespoň 3 metody přípravy nanočástic oxidů těžkých kovů.
5. Připravte nejméně 3 vzorky nanočástic oxidů těžkých kovů.
6. Proveďte charakterizaci připravených produktů.

Rozsah grafických prací: dle potřeby

Rozsah pracovní zprávy: 40-50 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

Seznam odborné literatury:


1. Sur Lee et. al. Superlattices and Microstructures 43 (2008), 330-9.
2. Queivryn, C. et all. Nanomater. Nanotechnol 2014, 4:7, doi 10.5772/58458.
3. Djerdj, I. et al. Journal of Solid State Chemistry 181 (2008), 1571-81.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jan Grégr  
Katedra chemie

Datum zadání bakalářské práce: 10. října 2016  
Termín odevzdání bakalářské práce: 15. května 2017

  
prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.  
děkan



  
prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Liberci dne 10. října 2016

## Prohlášení

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

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

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

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

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 15. 5. 2017

Podpis:

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Seidman', written in a cursive style.

## Poděkování

Tímto bych rád poděkoval lidem, kteří mi byli při tvorbě bakalářské práce nápomocni a bez jejichž pomoci by realizace nebyla možná.

Jako prvním bych chtěl poděkovat panu Ing. Janu Grégrovi, jehož rozsáhlé zkušenosti byly pro mne obrovským přínosem a na jehož rady jsem vždy pečlivě dbal. Vděk mu také patří za podporu a usměrnění mých nápadů v laboratoři.

Obrovský dík patří také mému konzultantovi Ing. Stanislavu Nevyhoštěnému, který byl vždy ochotný poradit a vysvětlit mi nástrahy elektrostatického zvlákňování. Také mu děkuji za umožnění přístupu na rastrovací elektronový mikroskop Tescan na FT TUL pro prvotní charakterizace vzorků.

Dále bych rád poděkoval zaměstnancům KCH FP TUL, jmenovitě panu Mgr. Martinu Slavíkovi, PhD, za přátelský přístup a rady v laboratoři. Vděk patří také paní Haně Šalovské, která byla při mojí práci v laboratoři vždy maximálně ochotná a byla schopná obstarat veškeré požadované chemikálie.

Poděkování patří i zaměstnancům KNT FT TUL, panu Doc. Ing. Pavlu Pokornému, Ph.D, Ing. Tomáši Kalousovi a Ing. Denise Zálešákové za ochotu při přípravě polymerních roztoků a jejich následnému zvlákňování.

Za charakterizaci vzorků na rastrovacím elektronovém mikroskopu UHR FE-SEM ZEISS Ultra Plus děkuji panu Ing. Pavlu Kejzlarovi, Ph.D, z Laboratoře analytických metod.

Za termogravimetrické křivky děkuji panu Ing. Martinu Stuchlíkovi.

V neposlední řadě patří poděkování mé rodině za obrovskou podporu nejen při psaní této práce, nýbrž po celou dobu mého vysokoškolského studia.

Tato práce vznikla za podpory poskytnuté v rámci programu NanoEnviCz, Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt č. LM2015073)

# Anotace

Tato práce se zabývá problematikou tvorby homogenních nanočástic oxidů těžkých kovů s průměrnou velikostí alespoň pod 100 nm. Cílem práce je vyzkoušet řadu metod a ty následně porovnat a zhodnotit z hlediska velikosti částic, jejich homogenity a výtěžku. Jako výchozí látky pro tvorbu oxidů byly vždy použity dusičnany příslušného kovu. První experimenty byly vždy prováděny s nonahydrátem dusičnanu železitého a hexahydrátem dusičnanu ceritého. Vyzkoušena byla řada metod, konkrétně metoda precipitace, metoda sol-gel a metoda zelených syntéz. Dále byly prováděny experimenty s elektrostatickým zvlákňováním roztoků polymerů, konkrétně poly (vinylalkoholu) a poly (vinylbutyralu) s přídavkem dusičnanu ceritého či dusičnanu železitého. Zvlákňování bylo prováděno jak stejnosměrným, tak střídavým napětím a diskutovány byly rozdíly mezi nimi. Po charakterizaci rastrovací elektronovou mikroskopií byla zvolena vhodná úspěšná metoda, která byla opakována pro řadu lanthanoidů. Jmenovitě pro hydráty dusičnanů lanthanu, ceru, praseodymu, neodymu a gadolinia. Tyto dusičnany byly připraveny v laboratoři z oxidů příslušných kovů rozpouštěním v kyselině dusičné.

**Klíčová slova:** nanočástice, oxidy, oxidy těžkých kovů, lanthanoidy, elektrospinning, nanovlákna

## Abstract

This thesis deals with problematics of preparation of homogenous heavy metal oxides nanoparticles with average size under at least 100 nm. The goal of this work is to try several methods and compare them in terms of particle size, homogeneity and yield. Heavy metal nitrates were chosen as initial materials. The first experiments were done with iron nitrate nonahydrate and cerium nitrate hexahydrate. Several methods were tried, such as precipitation method, sol-gel method and green synthesis methods. Also direct and alternating current electrospinning of poly(vinylalkohol) and poly(vinylbutyral) doped by cerium or iron nitrate was carried out. The differences between direct and alternating current electrospinning were discussed. After characterization by scanning electron microscopy was chosen an appropriate successful method, which was repeated for several lanthanides. Specifically lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium and gadolinium nitrate hydrates. These nitrates were prepared in laboratory from lanthanides oxides, dissolved in nitric acid.

**Key words:** nanoparticles, oxides, heavy metal oxides, lanthanides, electrospinning, nanofibers.



# Obsah

## Table of Contents

1 Úvod.....	11
2 Teoretická část.....	12
2.1 Oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a oxid železnato – železitý ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).....	12
2.2 Oxid měďnatý ( $\text{CuO}$ ).....	13
2.3 Oxid zinečnatý ( $\text{ZnO}$ ).....	15
2.4 Oxid lanthanitý ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ).....	17
2.5 Oxid ceričitý ( $\text{CeO}_2$ ).....	17
2.6 Oxid praseodymito – praseodymičitý ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ).....	19
2.7 Oxid neodymitý ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ).....	20
2.8 Oxid gadolinitý ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ).....	22
2.9 Oxid holmitý ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ).....	23
2.10 Oxid bismutitý ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ).....	23
2.11 Elektrospinning.....	24
3 Experimentální část.....	28
3.1 Použité chemikálie.....	28
3.2 Použité přístroje.....	28
3.3 Příprava dusičnanů.....	29
3.3.1 Dusičnan lanthanitý.....	29
3.3.2 Dusičnan ceritý.....	29
3.3.3 Dusičnan praseodymitý.....	29
3.3.4 Dusičnan neodymitý.....	29
3.3.5 Dusičnan gadolinitý.....	30
3.4 Vlastní příprava nanočástic.....	30
3.4.1 Precipitace.....	30
3.4.2 Metoda sol-gel.....	31
3.4.3 Self – combustion metoda (metoda „samovznícení“ ).....	32
3.4.3.1 Kyselina citronová.....	32
3.4.3.2 Glycin.....	33
3.4.3.3 Močovina.....	33
3.4.4. Zelená syntéza.....	34
3.4.4.1 Čajový extrakt.....	34
3.4.4.2 Mandarinkový extrakt.....	35
3.4.4.3 Cibulový extrakt.....	36
3.4.4.4 Škrob.....	37
3.4.4.5 Vaječný bílek.....	39
3.4.5 Elektrospinning.....	41

3.4.5.1 Elektrospinning PVA.....	41
3.4.5.2 Elektrospinning PVB.....	42
3.4.6 Využití úspěšného experimentu pro řadu vzácných zemin...	43
4 Vlastní diskuze výsledků.....	45
4.1 Precipitace.....	45
4.2 Metoda sol-gel.....	45
4.3 Metoda samovznícení.....	46
4.4 Zelená syntéza.....	49
4.5 Elektrospinning.....	53
4.6 Využití úspěšného experimentu pro řadu vzácných zemin.....	56
4.7 Vysvětlení chemizmu vzniku částic.....	58
5 Závěr.....	62
6 Seznam literatury.....	64

# 1 Úvod

Oxidické prášky s velikostí zrn pod 100 nm vykazují oproti běžným oxidickým materiálům zcela odlišné vlastnosti. Aktivní povrch těchto nanočástic je obrovský. Už jen tato odlišnost otevírá další možnosti rozmanitého využití běžně známých anorganických sloučenin. Jistě stojí za zmínku další vlastnosti těchto částic, které pro látku nejsou typické, např. vodivost či změny pevnosti materiálů.

Nanočástice oxidů těžkých kovů jsou dnes velmi častým tématem výzkumů. Jen oxidy železa, zlata či stříbra mají díky svým unikátním vlastnostem v nano rozměru obrovský potenciál, byť jen v oblasti medicíny či farmacie. Nanočástice oxidů lanthanoidů vykazují vynikající vlastnosti jako katalyzátory, absorbatory záření či jako součást palivových článků.

Následující práce se zabývá rozborem metod příprav nanočástic oxidů těžkých kovů se zaměřením na lanthanoidy. Důraz je kladen na výběr metod s relativně levnými reaktanty. Dalším kritériem pro výběr metody byla možnost realizace v laboratořích KCH FP TUL. Důležitým kritériem bylo i posouzení metody z hlediska výtěžnosti. Úspěšné metody mohou být nadále využity při dalším výzkumu na TUL.

Cílem práce bylo vytvořit nanočástice s rozměrem ideálně pod 100 nm. Dalším cílem byla co největší homogenita vzorku, aby částice měly pokud možno co nejvíce podobný rozměr. Nezbytností je charakterizovat vzorky rastrovací elektronovou mikroskopií (REM).

## 2 Teoretická část

Teoretická část je rozdělena na různé druhy oxidů, pod kterými jsou popsány různé metody výroby nanočástic. Poslední část je věnována elektrospinningu, jakožto metodě s velkou diverzitou příprav roztoků ke zvlákňování.

### 2.1 Oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a oxid železnato-železitý ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Oxid železitý a oxid železnato-železitý ve formě nanočástic zaznamenaly obrovskou popularitu díky širokým možnostem použití. Vzhledem k nulovým negativním účinkům pro lidský organismus jsou oxidy železa velmi intenzivně studovány pro medicínské účely, často jako nosič léčiv. Dalším, neméně zkoumaným využitím, je např. odstraňování toxických sloučenin z vody.

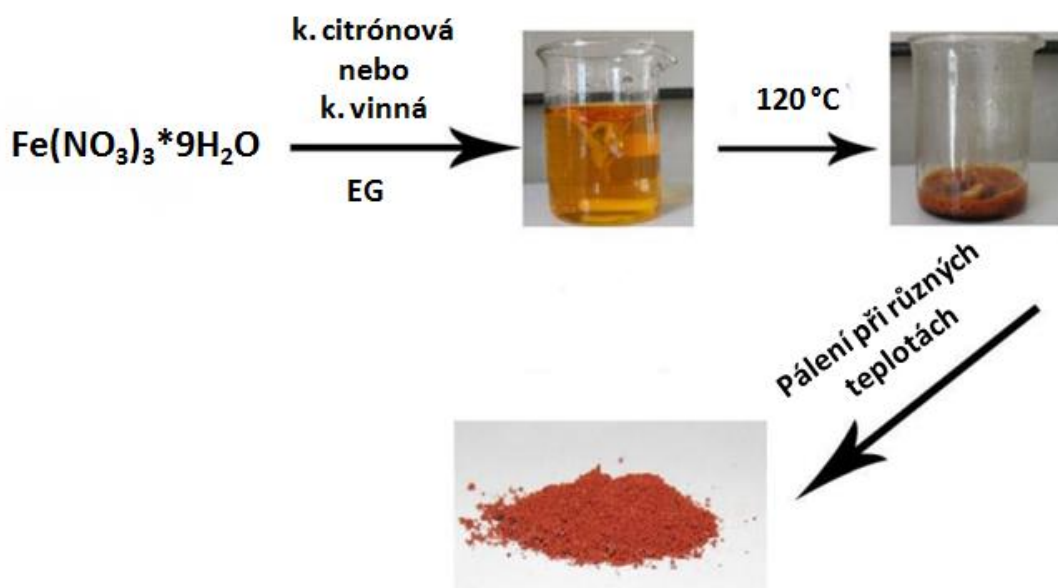
Jak uvádí Ehrampoush [1] ve své práci, nanočástice oxidu železitého lze vyrobit i zelenou syntézou. Konkrétně byl použit extrakt z mandarinkové kůry. Ta byla získána z místních zdrojů. Kůra byla nejprve řádně promyta destilovanou vodou, aby byla zbavena pesticidů a dalších mandarinky ošetřujících látek. Po promytí byla kůra usušena v laboratoři bez přístupu světla a následně rozemleta. Rozemletá kůra byla dána do kádinky, zalita destilovanou vodou a byla zahřívána na  $80^\circ\text{C}$  po dobu 15 minut. Vzniklý extrakt byl řádně přefiltrován. Do přefiltrovaného extraktu byl přidán chlorid železitý a celý roztok byl zahřán na  $80^\circ\text{C}$ . Nakonec byl za intenzivního míchání velmi opatrně přidán 25% roztok amoniaku, dokud pH nebylo vyšší než 9. Podařilo se tak dosáhnout částic o průměrné velikosti přibližně 50nm.

Pro svůj experiment připravil Li [2] nanočástice oxidu železitého následujícím způsobem. Hexahydrát chloridu železitého byl rozpuštěn v destilované vodě. Zároveň byl také heptahydrát síranu železnatého rozpuštěn v destilované vodě. Oba tyto roztoky byly smíchány a pomalu po kapkách za stálého míchání byl smíchaný roztok přidáván do roztoku amoniaku, který měl pH mezi 11 a 12. Výsledný produkt byl promyt destilovanou vodou a sušen při  $80^\circ\text{C}$  po dobu 12 hodin. Výsledná velikost částic byla 14-90 nm.

Davar [3] a jeho vědecký tým zkoumal velikost nanočástic oxidu železitého v závislosti na výchozí látce a dalších použitých chemikáliích. Nonahydrát dusičnanu železitého byl rozpuštěn ve vodě. K roztoku dusičnanu byl přidán ethylenglykol, kyselina citronová (či do druhého vzorku kyselina vinná) a celá směs byla intenzivně míchána, dokud se nezbarvila do oranžova – viz Obrázek 1. Po změně barvy byla směs zahřáta na  $80^\circ\text{C}$  po dobu 1 hodiny. Další zvýšení teploty na  $120^\circ\text{C}$  zapříčinilo vypaření rozpouštědla

(vody) a vznikl viskózní hnědý gel. Tento gel byl sušen dvě hodiny při 180°C. Vypálení suchého vzorku probíhalo po 4 hodin při různých teplotách.

Druhou výchozí látkou pro vznik oxidu železitého byl hexahydrát chloridu železitého. Postup byl stejný jako u dusičnanu. Čili roztok chloridu, kyseliny (citronové či vinné) a ethylenglykolu byl míchán, zahříván na 80°C, při 120°C byl zbaven rozpouštědla, sušen při 180°C po dobu 2 hodin a nakonec vypálen. Výsledné částice z obou experimentů měly rozmanitou velikost v řádech desítek až stovek nanometrů dle teploty pálení.



Obrázek 1: Schéma přípravy nanočástic oxidu železitého dle Davar [3]

Jak referuje Chen [4], metodou vedoucí k výrobě oxidu železnato-železitého je pyrolýza gelu z ethylenglykolu a dusičnanu železitého. Pro přípravu gelu byl rozpuštěn nonahydrát dusičnanu železitého v ethylenglykolu za stálého míchání po dobu 3 hodin. Po uplynutí této doby byl dusičnan zcela rozpuštěn a celá směs byla zahřána na 80°C a držena na této teplotě tak dlouho, dokud se nezformoval gel. Vzniklý gel byl pyrolyzován (pálen bez přístupu vzduchu) při teplotě 400°C po dobu 12 hodin. Výsledný černý produkt byl odstředěn a důkladně promyt vodou a absolutním ethanolem. Výsledné částice oxidu železnato-železitého měly velikost 6 nm.

Metodu pro výrobu jemných nanočástic oxidu železnato – železitého, s velikostí pod 15 nm zveřejnil Jin [5]. Nonahydrát dusičnanu železitého byl rozpuštěn v roztoku vody a ethanolu a přidán byl anilin. Celá směs byla v autoklávu 10 hodin zahřívána při teplotě 200°C. Výsledný produkt byl promyt vodou, ethanolem a vysušen při 100°C po dobu 10 hodin.

## 2.2 Oxid měďnatý (CuO)

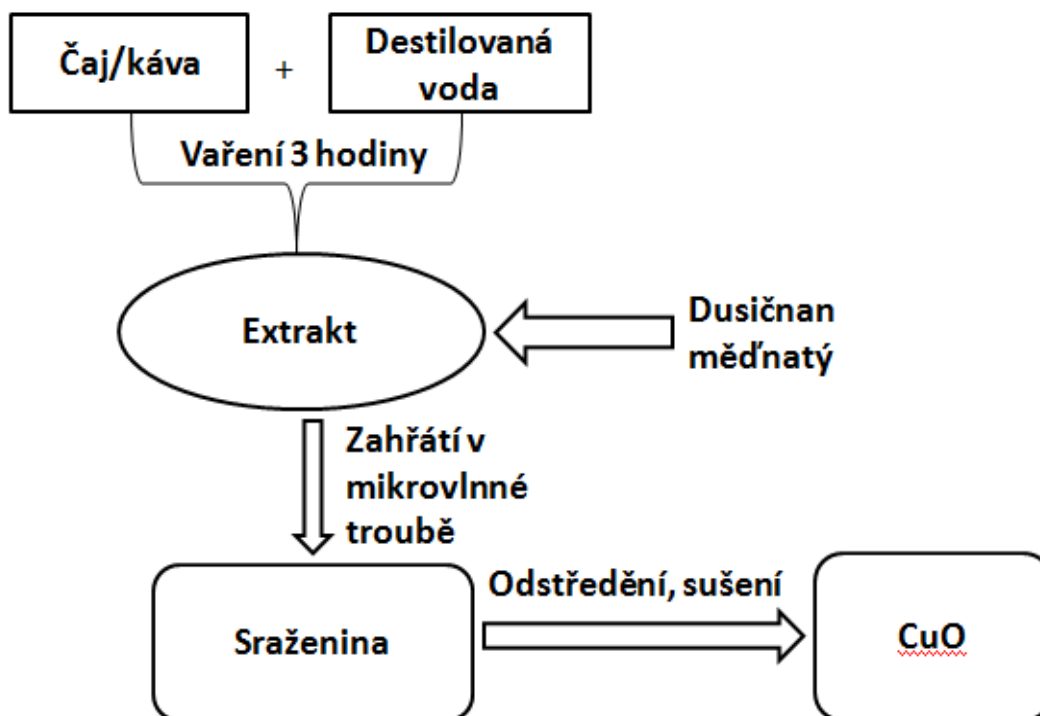
I nanočástice oxidu měďnatého mají potenciál k využití v mnoha různých oborech. Za zmínku stojí zcela jistě biomedicínské využití, katalytické využití či použití k čištění vody.

Tyto nanočástice lze také vyrobit pomocí extraktu z listů Kamélie japonské. Dle Maruthupandy [6] byl připraven extrakt ze sušených listů Kamélie, které byly vařeny v destilované vodě. Zchladlý extrakt byl přefiltrován, zahřán na 60°C a při této teplotě byl ještě přidán trihydrát dusičnanu měďnatého. Po rozpuštění byl roztok uveden do varu a vařen byl tak dlouho, dokud se nevytvořila černá sraženina, která konzistencí připomínala lepidlo. V posledním kroku bylo toto „lepidlo“ vypáleno při 400°C po dobu 2 hodin. Výsledné částice měly velikost v rozmezí 15-25 nm.

Další podobnou syntézu zkoumal Prasad [7]. Použit byl extrakt z listů stromu Sacara asoca. V Indii je známý pod názvem Ashoka. Nasbírané listy byly pečlivě promyty destilovanou vodou a usušeny. Usušené listy byly rozemlety na prášek. Vodný extrakt byl získán na Soxhletově aparatuře. Pro zvýšení koncentrace účinných látek byl extrakt redukován, čili se snížilo množství vody. Do redukováného extraktu byl přilít vodný roztok hydrátu chloridu měďnatého. Po 1 hodině míchání byl roztok rubínově červený. Dalším mícháním po dobu 2 hodin byl roztok tmavě hnědý, což značilo stabilizované nanočástice oxidu měďnatého. Následně byl produkt zfiltrován a promyt vodou a acetonem. Posledním krokem bylo sušení produktu po dobu 6 hodin při 100 °C. Velikost částic se pohybovala kolem 40-70 nm.

Sutradhar [8] provedl experimenty s čajem a kávou. Extrakty byly připraveny povařením jemného prášku kávy a čaje v destilované vodě po dobu 3 hodin. Po vaření se extrakty nechaly zchladnout na pokojovou teplotu a byly přefiltrovány. Dusičnan měďnatý byl smíchán s čajovým extraktem v poměru 1:3 a byl vložen do mikrovlnné trouby o výkonu 540 W na 7-8 minut. Po zahřátí vznikl tmavě hnědý produkt – oxid měďnatý, který byl odstředěn a vysušen v horké troubě 4-5 hodin. Ten samý postup

a poměr byl dodržen i u kávového extraktu s tím rozdílem, že výsledná barva byla hnědo-černá. Částice takto připravené měly velikost od 50 do 100 nm.



Obrázek 2: Schéma přípravy nanočástic v čaji či kávě dle Sutradhar [8]

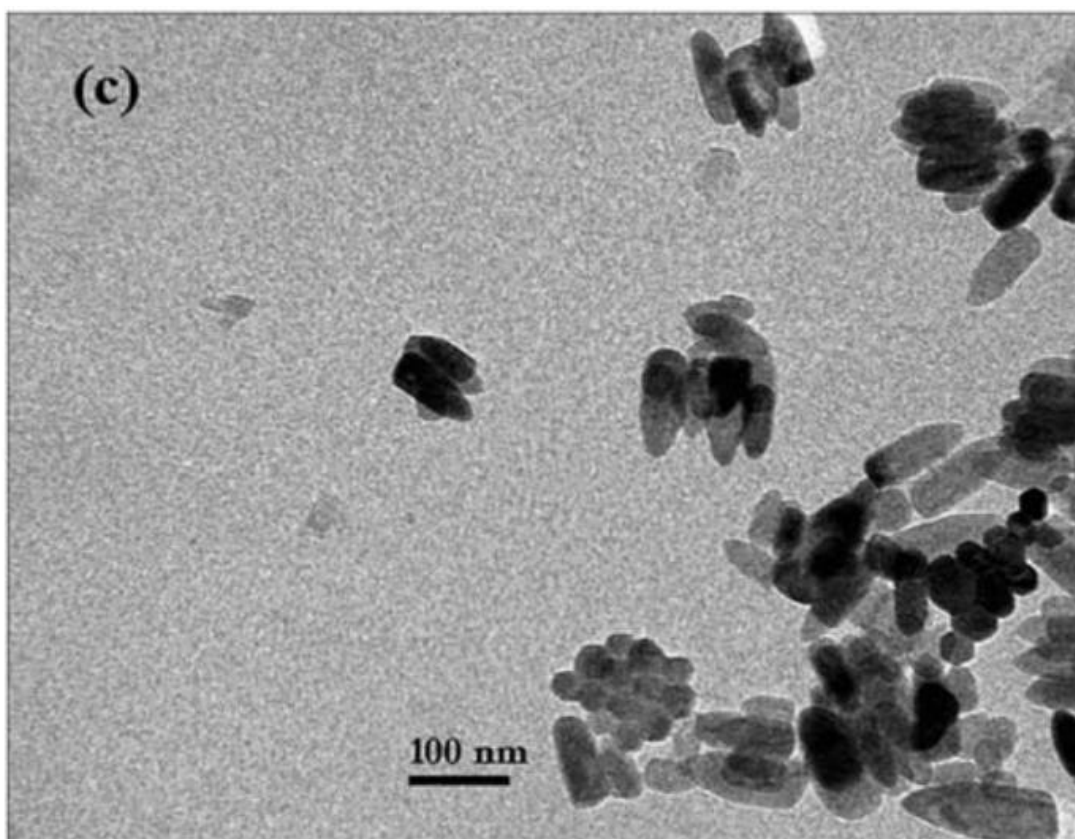
Výrobou nanočástic v extraktu z mořských řas *Bifurcaria bifurcata* se zabýval Abboud [9] se svou skupinou. Řasy byly nasbírány na Marockém pobřeží, promyty destilovanou vodou a usušeny při 60 °C přes noc. Samotný extrakt byl vyroben z řas a destilované vody, kdy řasy a voda byly mixovány po dobu 1 hodiny v mixéru a poté 15 minut vařeny. Po vychladnutí byl extrakt zfiltrován, aby se odstranily zbytky řas. Samotná výroba nanočástic probíhala rozpuštěním síranu měďnatého ve vodě, k němuž byl po kapkách přidáván extrakt z řas. Celou dobu byl roztok intenzivně míchán při teplotě 100-120°C. Po míchání celých 24 hodin byl extrakt tmavě červený. Roztok během zmíněných 24 hodin měnil rozličné spektrum barev, které jsou uvedeny v časovém pořadí tak, jak šly za sebou: tmavě modrá, bezbarvá, cihlově červená a výsledná tmavě červená. Výsledný produkt byl odstředěn a vysušen. Po charakterizaci byla velikost nanočástic určena na průměrných 20,66 nm.

### 2.3 Oxid zinečnatý (ZnO)

Již dnes je oxid zinečnatý hojně využíván jako součást polovodičů. Za zmínku také stojí jeho využití v solárních článcích, plynových senzorech, fotokatalýze, ve farmaceutickém či kosmetickém průmyslu.

Dakhlaoui [10] ve své publikaci demonstruje přípravu nanočástic pomocí polyolové (polyoly = vícesytné alkoholy) metody. Dihydrát octanu zinečnatého byl spolu s hydroxidem sodným úspěšně rozpuštěn v ethylenglykolu. Celá substance byla zahřata na určitou teplotu a na té byla držena po dobu 4 hodin za stálého míchání. Výsledná sraženina byla promyta ethanolem a acetonem. Dalším krokem bylo vysušení již promytého produktu při 50 °C ve vakuu. Dle autorových výsledků záleží na teplotě, na které je substance držena 4h. Při teplotě 100 °C vznikají sice částice v nanorozměru, jsou ovšem velmi tvarově nepravidelné. Pokud je teplota pod bodem varu ethylenglykolu, částice mají průměrně 20-40 nm. Je-li teplota vyšší než bod varu ethylenglykolu, dochází k tvorbě nanotyčinek o průměru 33-50 nm a délce 100-200 nm.





Obrázek 3: Snímek nanotyčinek ZnO, které vytvořil Dakhlaoui [10], z TEM

Další zajímavou metodou je zelená syntéza. Maruthupandy [6] uvádí možnost přípravy nanočástic oxidu zinečnatého v extraktu z Kamélie japonské, také známé pod názvem Zimní růže či Zimní čajová růže. V univerzitním kampusu bylo nasbíráno dostatečné množství listů Kamélie, které byly usušeny. Ze 100 g suchých listů byl vařením připraven extrakt nažloutlé barvy. Ten byl přefiltrován na filtračním papíru kvůli odstranění nečistot po vaření listů. V dalším kroku byl extrakt zahřát na 60 °C v olejové lázni a byl přidán hexahydrát dusičnanu zinečnatého. Po rozpuštění dusičnanu byl roztok přiveden k varu. Teplota varu byla držena tak dlouho, dokud se neobjevil tmavě žlutý produkt konzistencí podobný pastě. Tato „pasta“ byla vypálena v peci při 400 °C po dobu 3 hodin. Velikost částic po vypálení byla stanovena na 15-30 nm.

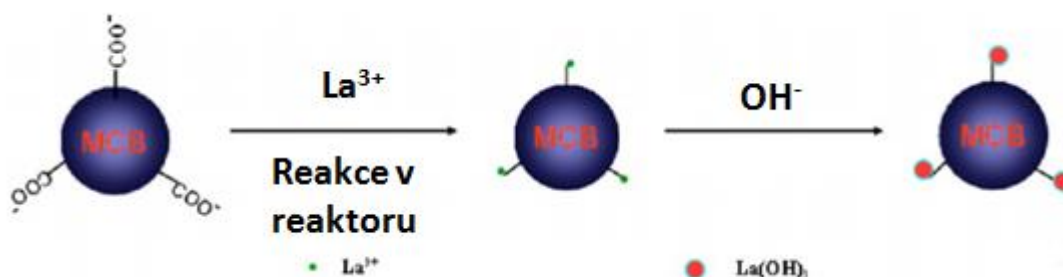
Velmi podobné velikosti částic při použití ethylenglykolu uvádí ve své práci Chieng [11]. Jako prekurzor oxidu zinečnatého byl použit octan zinečnatý, který byl za zvýšené teploty rozpuštěn v ethylen glykolu. Po rozpuštění byla teplota zvýšena na 160 °C a udržována po dobu 12 hodin. Po této době se objevila bílá sraženina, která byla promyta vodou a ethanolem. Výsledná velikost částic se pohybovala okolo 19 nm.

Nithiya [12] popisuje také přípravu oxidu zinečnatého v ethylenglykolu. I zde byl použit octan zinečnatý, který byl za zvýšené teploty rozpuštěn právě v ethylenglykolu. Dalším krokem bylo udržování teploty jednu hodinu na hodnotě 100 °C. I zde byla výsledkem bílá sraženina, která byla promyta vodou a ethanolem. Velikost takto vytvořených částic byla přibližně 35 nm. Zde může vidět krásný příklad, jak závisí velikost částic i přes použití stejných chemikálií na podmínkách reakce. Velikost téměř dvojnásobná je již znatelný rozdíl!

## 2.4 Oxid lanthanitý ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )

Oxid lanthanitý je používán např. jako účinný katalyzátor, katalyzátor výfukových plynů či je zkoumán pro supravodivé vlastnosti.

Výrobou neaglomerovaných částic se zabýval Wang [13], který využil jemných sazí. Saze o průměrné velikosti 40 nm modifikoval při 120 °C 24 hodin v koncentrované kyselině dusičné. Poté byly modifikované saze smíchány s roztokem NaOH a hexahydrátu dusičnanu lanthanitého a celá reakční směs byla dána do rotačního fluidního reaktoru. Vzniklý kal byl přelit do trojhrdlé baňky a pod zpětným chladičem vařen 4 hodiny. Potom byl produkt promyt a usušen při 80 °C. V posledním kroku byl usušený hydroxid vypálen v peci při 900 °C a tím byl získán výsledný oxid lanthanitý. Velikost částic byla přibližně 22 nm.



Obrázek 4: Schéma reakce dle Wang [13]

Další možností přípravy oxidu lanthanitého je pálení šřavelanů. Abboudi [14] popisuje metodu, jejíž největší předností je práce pouze s pevnými látkami. Hexahydrát dusičnanu lanthanitého byl nasypán do hmoždíře. K dusičnanu byla přidána krystalická kyselina šřavelová. Chemikálie byly pečlivě rozetřeny v hmoždíři pomocí tloučku. Celá rozetřená směs byla zahřata na 80 °C. Konečný produkt, tedy oxid lanthanitý, vznikl až vypálením směsi při 900 °C. Vzniklé částice měly velikost 250 nm.

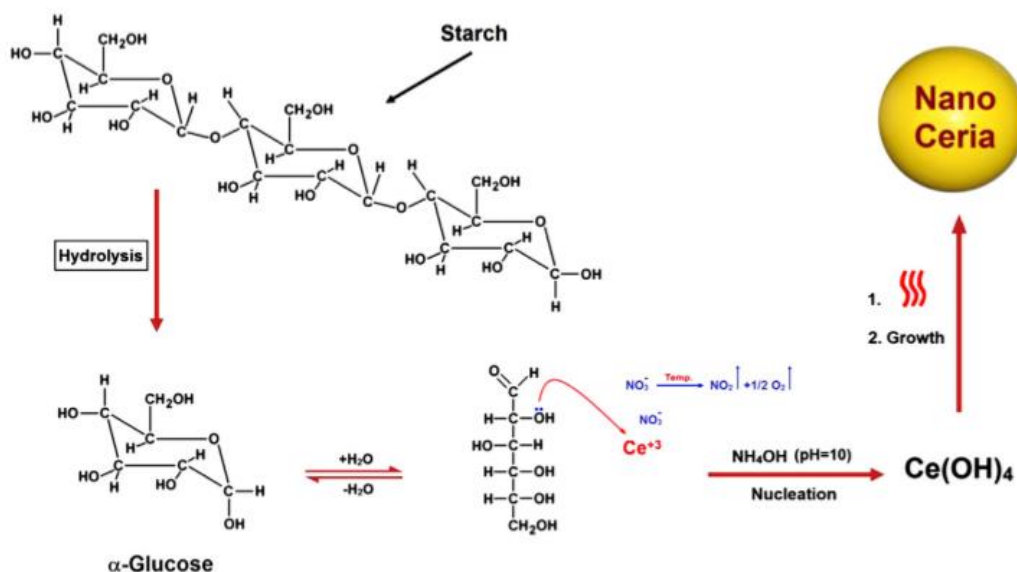
Elegantní metodu bez potřeby vysokých teplot popsal Murugan [15]. Hexahydrát dusičnanu lanthanitého byl rozpuštěn v destilované vodě. Do tohoto roztoku byl opatrně po kapkách přidáván vodný roztok hydroxidu sodného, dokud pH nedosáhlo hodnoty 12. Při tomto pH byla dobře patrná sraženina hydroxidu lanthanitého, která byla pečlivě promyta, aby se zbavila i posledních zbytků nechtěných iontů. Sraženina byla poté dána do varné baňky naplněné vodou, která byla uzavřena zpětným chladičem a na topném hnízdě zahřívána na 70-100 °C po dobu 6 hodin. Po této době se v baňce již nevyskytovala žádná sraženina, nýbrž po celém objemu byly pozorovány rozptýlené částice. Ty byly analyzovány jako krystalické s rozměrem 30 nm.

## 2.5 Oxid ceričitý ( $\text{CeO}_2$ )

Využití oxidu ceričitého je, stejně jako u lanthanoidů obecně, opět velmi zajímavé. Výzkumy ukazují, že nanočástice oxidu ceričitého nacházejí uplatnění jako účinné

katalyzátory, plynové senzory, dále se vyskytují v palivových článcích, optických zařízeních, či jako absorbatory UV a ionizujícího záření.

Tato uplatnění uvádí ve své práci Darroudi [16], stejně jako velice zajímavou metodu výroby nanočástic oxidu ceričitého. Základem metody je škrob, který byl při teplotě 60 °C a stálého míchání rozpuštěn v destilované vodě. Dále byl k roztoku škrobu přidán roztok hexahydrátu dusičnanu ceritého ve vodě. Po smíchání bylo pH zvednuto amoniakem na 10. Při tomto pH se objevila žlutá sraženina. Po odstředění a vysušení byl produkt vypálen v peci. Schéma reakce popisuje Obrázek 5. Velikost nanočástic byla velmi malá, stanovena byla analytickými metodami na 4-10 nm.



Obrázek 5: Popis tvorby nanočástic oxidu ceričitého metodou sol-gel. Darroudi [16]

Další metodou přípravy nanočástic oxidu ceričitého je netermální precipitace, jak uvádí Khadse [17]. V experimentu byl vodný roztok dusičnanu ceritého srážen 25 % amoniakem, který byl za stálého míchání pomalu a po kapkách přidáván až do pH 10, kdy se objevila žlutá sraženina. Dále byla celá reakční nádoba držena ve vodní lázni při teplotě 0 °C po dobu 24 hodin. Nakonec byl produkt odstředěn, promyt vodou a ethanolem a nakonec vysušen přes noc při 90 °C. Průměrná velikost částic byla stanovena na 10-12 nm.

Velmi zajímavou metodu, kterou lze nazvat termínem „zelená syntéza“, popisuje ve své práci Kargar [18]. Kargar uvádí následující postup přípravy. Roztok dusičnanu ceritého byl vytvořen smícháním hexahydrátu dusičnanu ceritého s destilovanou vodou, ve které byl 30 minut míchán. Poté byl přidán vaječný bílek. Celá směs byla míchána 15 minut při 60 °C. Výsledný produkt byl dále v olejové lázni dalších 8 hodin při 60 °C. Po této době se objevila bílá substance připomínající pryskyřici. Ta byla vypálena v peci při teplotě až 800 °C. Ačkoli se jedná o zelenou syntézu, výsledná velikost částic od 10 do 40 nm je velmi dobrým výsledkem.

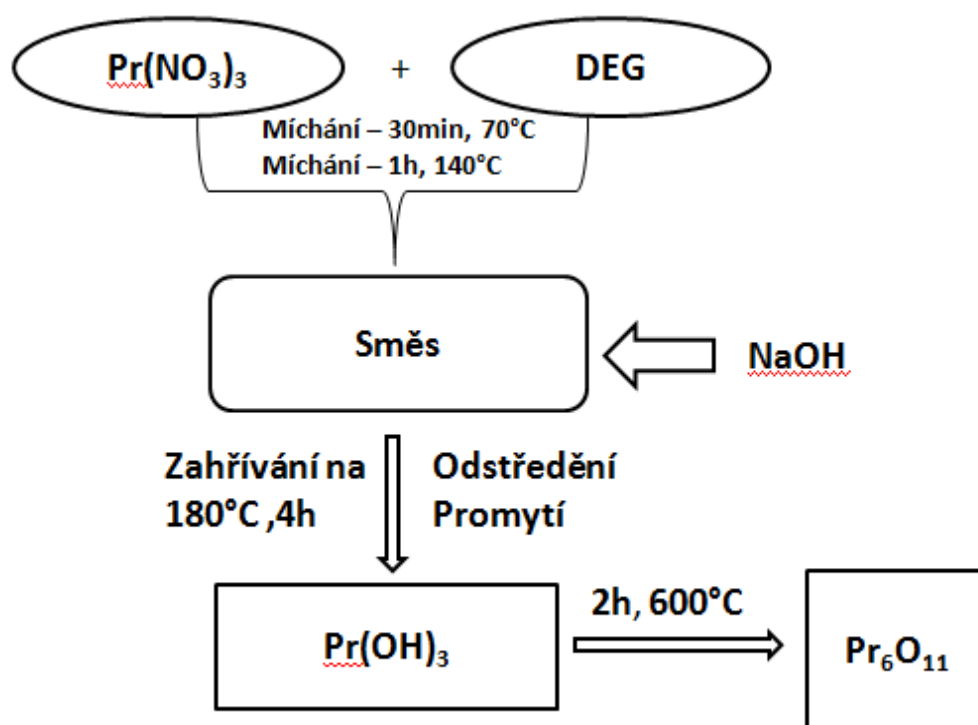
Jiao [19] se skupinou kolegů připravil nanočástice oxidu ceričitého „klasičtější“ hydrotermální metodou. Do vodného roztoku dusičnanu ceritého byl po kapkách přidán koncentrovaný amoniak, dokud pH nebylo 9. Dalším, po kapkách přidávaným reaktantem,

byla kyselina propandiová. Celý roztok byl při přidávání kyseliny míchán, až pH dosáhlo hodnoty 4 a v roztoku se objevila bílá sraženina. Celá směs byla zahřata na teplotu 180 °C a na této teplotě držena 24 hodin. Po vychladnutí na pokojovou teplotu byl finální nažloutlý produkt odstředěn ze směsi, promyt destilovanou vodou, ethanolem a vysušen při 60 °C přes noc. Po zkoumání produktu byla výsledná velikost částic stanovena na průměrných 12 nm.

## 2.6 Oxid praseodymito-praseodymičitý ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ )

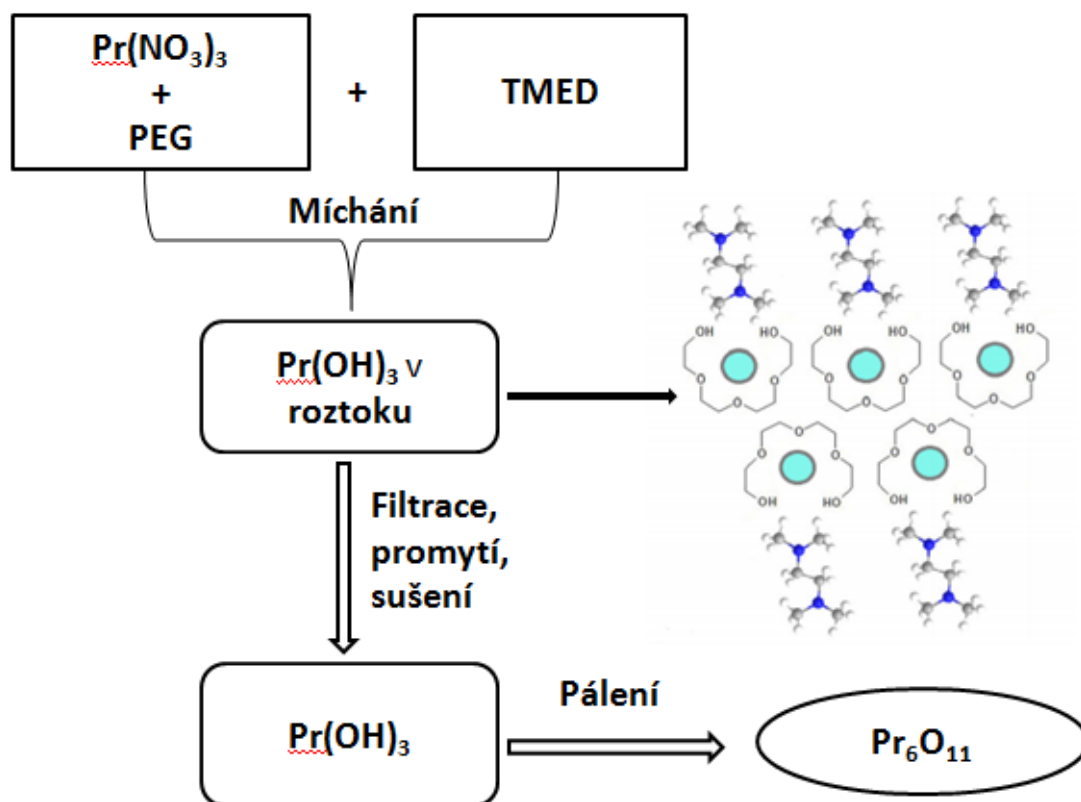
Dle Quievryn [20] se nanočástice oxidu praseodymito-praseodymičitého využívají jako vysokoteplotní pigmenty, senzory či účinné katalyzátory.

Připravit jemné nanočástice lze následujícím způsobem. Dusičnan praseodymitý byl přisypán do diethylenglykolu a míchán 30 minut při 70 °C, aby se všechno rozpustil. Následně byla směs zahřata na 140 °C a opatrně byl přidáván roztok hydroxidu sodného. Směs byla dále míchána další hodinu, po které byla teplota zvýšena na 180 °C na další 4 hodiny. Dalším postupem bylo produkt odstředit a promýt postupně acetonem, etanolem, vodou a vysušit na prášek, který byl žhán při teplotě 600 °C po dobu dvou hodin. Celá reakce je znázorněna v Obrázek 6. Výsledná velikost částic se průměrně pohybovala kolem 10 nm.



Obrázek 6: Schéma reakce dle Quievryn [20]

Další metodou je použití polymeru jako stabilizátoru při precipitaci částic. Zinatloo-Ajabshir [21] použil jako výchozí látku obsahující praseodym dusičnan praseodymitý, který byl rozpuštěn ve vodě. Prvním krokem přípravy bylo rozpustit dusičnan praseodymitý ve vodě a do ní přidat PEG (polyethylenglykol). Dále bylo třeba rozpustit TMED (tetramethylethylendiamid) ve vodě a po kapkách za stálého míchání ho přidat do roztoku dusičnanu a PEG. Po slítí a promíchání roztoků byla pozorována zřetelná zelená sraženina hydroxidu praseodymitého, která byla velmi důkladně promyta destilovanou vodou a usušena při 60 °C. Po vypálení při 500 °C po dobu 3 hodin byl experiment hotov a částice  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  byly analyzovány. Velikost byla určena na 20-28 nm.



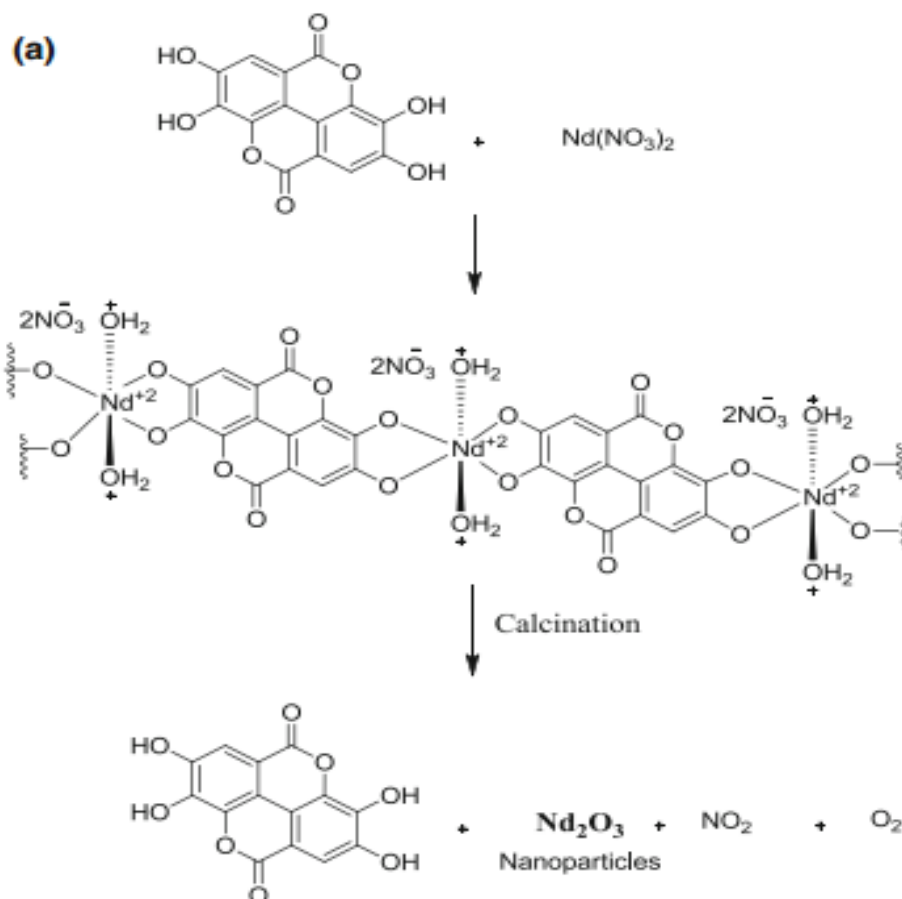
Obrázek 7: Schéma dle Zinatloo-Ajabshir [21] vysvětlující obklopení částic hydroxidu praseodymitého PEG a TMED. Právě tento jev stojí za udržením částic v rozměru nano!

## 2.7 Oxid neodymitý ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )

Oxid neodymitý vykazuje luminiscenční, katalytické či fotonické vlastnosti. Je také zkoumán jako potencionální lék na rakovinu prsu.

Zkoumáním netoxické přípravy oxidu neodymitého se zabýval Yuvakumar [22] a jeho tým. Prvním krokem bylo nasbírat dostatečné množství Rambutanové kůry. Rambutam je plod stromu se zajímavým jménem dvouslivák ježatý, který roste v Jihovýchodní Asii. Kůra byla usušena při 50 °C. Z usušené kůry byl zhotoven extrakt tak, že 3 gramy suché kůry byly vařeny ve směsi vody a ethanolu po dobu 10 minut.

Tento roztok byl za stálého míchání po kapkách přidáván do roztoku hexahydrátu dusičnanu neodymitého. Teplota byla zvednuta na 80 °C a míchání pokračovalo další 2 hodiny. Roztok byl poté uchován po dobu 1, 4 a 7 dnů ve stálých podmínkách. Každý vzorek byl vypálen při 450 °C. Výsledná velikost částic byla určena na průměrných 38 nm.



Obrázek 8: Princip tvorby komplexu neodym – polyfenoly z Rambutanové kůry dle Yuvakkumar [22].

Liqin [23] studoval nanočástice vzniklé reakcí šřavelanu s prekurzorem oxidu neodymitého. V typickém experimentu bylo postupováno následovně. Dusičnan neodymitý, šřavelan sodný a polyethylenglykol byly dány do hmoždíře, ve kterém byly tyto chemikálie třeny, dokud se nevytvořila pasta. Tato pasta byla zahřáta na 30 °C a promyta vodou, aby se veškeré ve vodě rozpustné anorganické soli odplavily. Dále byla pasta promyta malým množstvím ethanolu a zahřáta byla na 70 °C na 8 hodin. Tím vznikl dekahydrát šřavelanu neodymitého, který byl vypálen při 950 °C pro získání nanočástic oxidu neodymitého. Velikost takto připravených částic byla 48 nm.

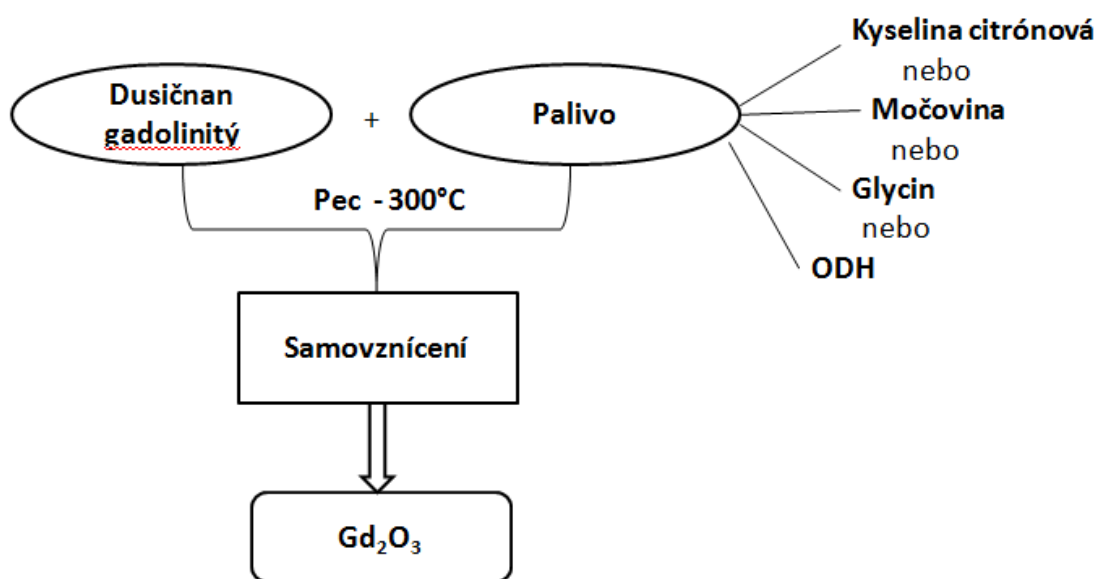
Singh [24] zveřejnil metodu přípravy pomocí kyseliny citronové. Experiment probíhal následovně. Dusičnan neodymitý byl smíchan s kyselinou citronovou v molárním množství 1:1 a rozpuštěn ve vodě. Pro vyrovnání pH na hodnotu 7 bylo přidáno malé množství amoniaku. Roztok byl zahřán na 135 °C a intenzivně míchán, až vznikl gel medovité viskozity i barvy. Tento gel byl vysušen při 185 °C. Výsledné,

lehce namodralé nanočástice oxidu neodymitého, vznikly až po vypálení sušiny při teplotě 500 °C. Velikost částic připravených reakcí s kyselinou citronovou byla přibližně 30 nm.

## 2.8 Oxid gadolinitý ( $Gd_2O_3$ )

Nanočástice oxidu gadolinitého jsou studovány pro využití v mnoha oborech. Například elektronice (uchovávání dat), optoelektronice, v senzorech (větší citlivost) či pro magnetickou rezonanci jako vynikající kontrastní látka.

Jednou z metod přípravy je tzv. „Self combustion method,“ což lze volně přeložit jako metoda samovznícení či samozapálení. Touto metodou se zabýval Dhananjaya [25] ve své práci. Jako paliva pro vznícení byly použity následující chemikálie: kyselina citronová, močovina, glycin a ODH (Oxalyldihydrazid). Tato paliva byla přisypána do vodného roztoku dusičnanu gadolinitého. Následně byl produkt vysušen na prášek. Tento prášek byl vložen do pece a zahřát na 300 °C. Při této teplotě dojde k samovznícení směsi a vzniku jemných nanočástic. Celou reakci názorně popisuje Obrázek 8. Velikost výsledných nanočástic byla stanovena na 20-60 nm.



Obrázek 9: Schéma reakce samovznícení dle Dhananjaya [25].

Xing [26] připravil pro své experimenty částice oxidu gadolinitého rozpuštěním dusičnanu gadolinitého v roztoku glukózy. Roztok byl míchán tak dlouho, dokud nebyl čirý. Do tohoto homogenního roztoku byl pomalu přidán hydroxid sodný, dokud pH nebylo 11. Se zvyšujícím se pH se roztok stal koloidní. Tento koloidní roztok byl dán na 12 hodin do autoklávu na teplotu 180 °C. Bílý produkt (hydroxid gadolinitý) byl přefiltrován a vypálen při 800 °C, aby vznikl oxid gadolinitý.



## 2.9 Oxid holmitý ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ )

Oxid holmitý, stejně jako další oxidy vzácných kovů, se používá jako katalyzátor. Dále může být použit jako kontrastní látka pro magnetickou rezonanci, protože výsledky oproti běžně používaným materiálům jsou kategoricky lepší.

Shiri [27] připravil nanočástice oxidu holmitého s pomocí elektrochemické reakce. Roztok obsahující holmium byl připraven pouze rozpuštěním hexahydrátu dusičnanu holmitého. Po zapojení aparatury na zdroj stejnosměrného proudu proběhla reakce a na ocelové elektrodě byl znatelný povlak. Tento povlak byl ještě na elektrodě promyt destilovanou vodou a vysušen při pokojové teplotě po dobu 24 hodin. Po vysušení byl suchý povlak opatrně seškrábán z elektrody a dán do pece, ve které byl pálen při 850 °C po dobu 3 hodin. Takto připravené nanočástice měly rozměr od 10 do 25 nm.

Přípravu „nanodisků“ nejen oxidu holmitého, ale i oxidu lanthanitého, europitého, gadolinitého, terbitého, dispropositého, erbitého, thulitého a yterbithého popisuje Jeong [28]. Acetylacetonát holmitý byl rozpuštěn v oleylaminu a v dusíkové atmosféře zahřát na 280 °C. Ihned po dosažení této teploty byla do reakce vstříknuta kyselina olejová a celá tato směs byla další hodinu držena na 280 °C. Po ochlazení na pokojovou teplotu byl produkt vysrážen přidáním ethanolu a následným odstředěním se získal produkt čistý. Ten byl dále rozpuštěn v toluenu a opět odstředěn, aby se vysrážely veškeré nechtěné vedlejší produkty. Po odstředění byly nanodisky v supernatantu (tekutině nad sraženinou) odsáty pro další použití. Tyto nanodisky měly rozměr pod 10 nm!

## 2.10 Oxid bismutitý ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

Oxid bismutitý je v dnešní době hojně využíván např. v kosmetickém průmyslu. Velmi zajímavou vlastností nanočástic oxidu bismutitého je schopnost fotokatalýzy. Tato vlastnosti otevírá další možnosti využití, např. čištění odpadních vod od barviv, jak referují Hosseini a Saeedi [29] ve své publikaci.

Nanočástice oxidu bismutitého byly připraveny precipitační (srážecí) metodou dle Hosseiniho a Saeediho. Pentahydrát dusičnanu bismutitého byl rozpuštěn ve vodě, do které byla přidána kyselina dusičná. Po řádném promíchání bylo pH zvednuto až na 11,5 koncentrovaným hydroxidem sodným. Se zvyšujícím se pH se objevila bílá sraženina. Ta byla míchána dalších 24 hodin na magnetické míchačce. Po pár hodinách míchání sraženina změnila barvu z bílé na žlutou, což značí vznik nanočástic. Jejich velikost byla stanovena na průměrnou hodnotu 22,4 nm.

Velmi jednoduchou metodu přípravy popisuje Oudghiri - Hassani [30]. Dusičnan bismutitý byl spolu s kyselinou šťavelovou důkladně třen v achátové třecí misce achátovým tloučkem. Po rozetření byla směs dána do pece na 160 °C. Při této teplotě probíhají ve směsi oxidačně-redukční děje za vzniku oxidu dusičitého a šťavelanu bismutitého. Dalším krokem byl termický rozklad šťavelanu v peci až při 500 °C, čímž byl získán jako finální produkt oxid bismutitý.

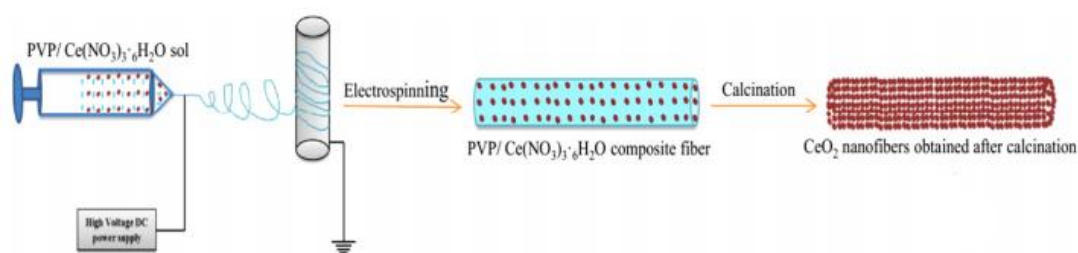


Slibnou metodou výroby dobře definovaných nanočástic oxidu bismutitého zkoumal Cabral-Romero [31]. V prvním kroku byla destilovaná voda probublávána argonem, aby nedocházelo k rozpouštění oxidu uhličitého ze vzduchu. Dále byl penta-hydrát dusičnanu bismutitého rozpuštěn v upravené vodě a následně byl roztok zahřán na teplotu 80 °C a stále míchán na magnetické míchače. Roztok hydroxidu draselného byl přilít do směsi pro zvýšení pH. Po zvednutí pH se v roztoku vytvořila žlutá sraženina nanočástic, které byly odstředěny na centrifuze a promyty dříve upravenou vodou. Velikost takovýchto nanočástic byla stanovena na průměrnou hodnotu 77 nm.

## 2.11 Electrospinnig

Zajímavou metodou tvorby nanočástic je elektrospinning (elektrostatické zvláknění) polymeru, který je dopovaný prekurzorem požadovaného produktu.

Unnithan [32] popsal vznik nanočástic oxidu ceričitého za použití elektrospinningu. Hexahydrát dusičnanu ceritého byl rozpuštěn v 18 % PVP poly(vinylpyrrolidon) o molekulové hmotnosti 1 300 000 g/mol. Tato směs byla zvlákněna při napětí 16kV, vzdálenost elektrod byla 15cm. Výsledná vlákna byla vysušena při 60 °C po dobu 12 hodin. Část takto vysušených vláken byla dále charakterizována a zbytek byl vypálen v peci při 500 °C po dobu 10 hodin. Vzniklé nanočástice oxidu ceričitého měly velikost 10-20 nm.



Obrázek 10: Schéma přípravy  $\text{CeO}_2$  pomocí elektrospinningu a následného vypálení dle Unnithan [32]

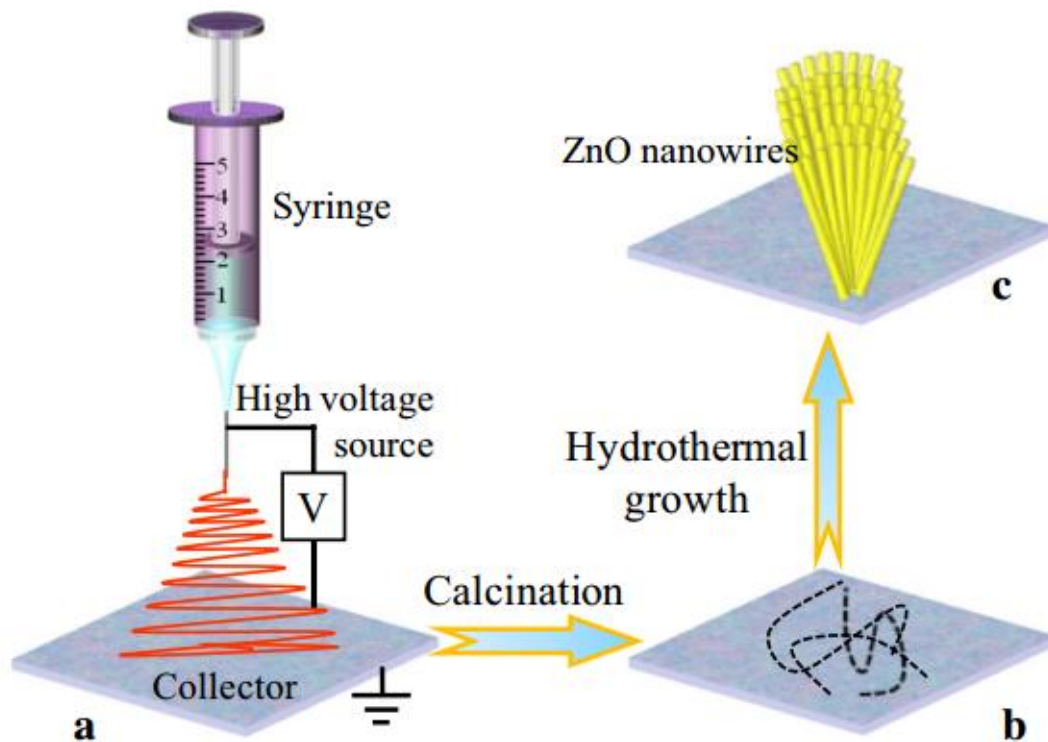
Starbova [33] používá pro tvorbu nanovláken zcela jiné výchozí látky. Jako prekurzor oxidu ceričitého byl použit octan ceritý, který byl rozpuštěn v polyetylen oxidu o molekulové hmotnosti 800 000 g/mol. Pro zvláknění bylo nutné držet napětí 1kV/cm vzdálenosti elektrod. Vytvořená vlákna byla spálena pro vytvoření požadovaného oxidu ceričitého. Ten zůstal ve tvaru vláken, došlo ovšem ke ztenčení průměru z 220 nm na 140 nm.

Meng – Meng [34] použil pro zvláknění PVP poly(vinylpyrrolidon) o molekulové hmotnosti pouze 10 000 g/mol. PVP byl rozpuštěn v ethanolu, stejně tak i hexahydrát dusičnanu ceritého. Oba tyto roztoky byly řádně promíchány a teprve poté slity dohromady a opět promíchány, aby došlo k homogenizaci. Takto připravený roztok byl zvlákněn z jehly při napětí 10 – 30 kV. Vlákna byla spálena při 500°C, aby výsledný produkt byl čistý oxid ceričitý. V experimentu byly zkušeny různé koncentrace dusičnanu ceritého a jejich vliv na výslednou tloušťku vláken. Bylo zjištěno, že čím je menší

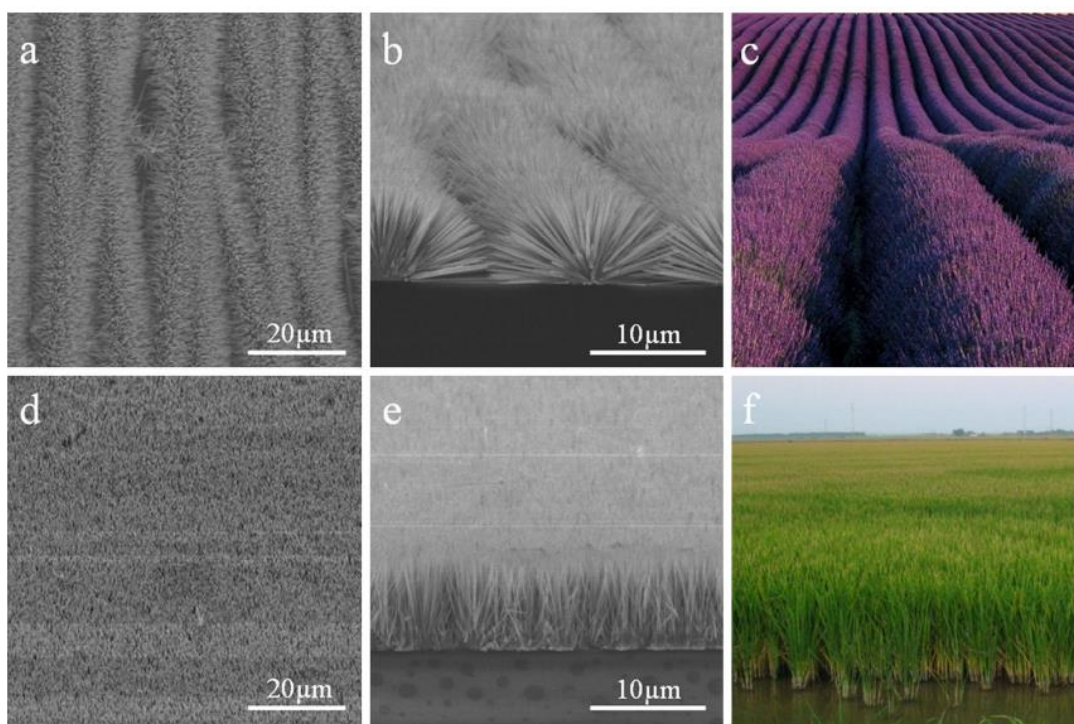
koncentrace dusičnanu ceritého, tím jemnější jsou vlákna! Z jemných vláken po spálení zbyly krátké „nitky“ oxidu ceričitého o průměru kolem 200 nm.

Zajímavá je i možnost tvorby mixů oxidů pomocí elektrosponingu. Přípravu nanokompozitu oxidu železitého a oxidu hlinitého pro výzkum čištění vody publikoval Mahapatra [35]. PVP poly(vinylpyrrolidone) o molekulové hmotnosti 1 300 000 g/mol byl rozpuštěn v absolutním ethanolu za konstantního míchání. Dále byl připraven roztok z acetylacetonátu železitého v acetonu a kyselině octové. Tyto dva roztoky byly smíchány a přes noc konstantně míchány pro vytvoření homogenizované směsi. Poslední přísadou byly nanočástice hydroxidu-oxidu hlinitého (AlOOH), které byly vytvořeny pomocí metody sol-gel. Po promíchání směsi PVP, acetylacetonátu železitého a hydroxidu-oxidu hlinitého následovalo elektrostatické zvláknění z jehly při napětí 14 kV. Pro kontinuální dávkování byla použita lineární pumpa s rychlostí 1 ml/h. Vytvořená vlákna byla kalcinována při 1000 °C po dobu 2 hodin pro vytvoření nanokompozitu. Takto vzniklý kompozit měl stále tvar vláken o průměru 200-500 nm.

Přípravu nanočástic oxidu zinečnatého, které dle autorů vypadají jako „levandule“, pomocí electrospinningu a následné hydrotermální reakce popisuje Liu [36]. Polyvinylpyrrolidone byl smíchán s octanem zinečnatým a rozpuštěn v ethanolu za stálého míchání na magnetické míchačce. Za 1 hodinu byly všechny látky rozpuštěny a směs se stala homogenní. Celá směs byla přelita do stříkačky, aby mohla být elektrostaticky zvlákněna z jehly. Ke zvláknění byl použit zdroj stejnosměrného napětí, který generuje až 30 kV. Pro experiment bylo ovšem potřeba „pouze“ napětí 8 kV. Další důležitým parametrem byla vzdálenost kolektoru a špičky jehly, která v tomto experimentu byla 10cm. Vytvořená nanovlákna byla vypálena při 500 °C po dobu 150 minut. Takto připravené částice byly dále upraveny hydrotermální reakcí. „Rostoucí směs,“ tedy směs, ze které se tvoří další přírůstky na vlákna pro tuto reakci, vznikla smícháním hexahydrátu dusičnanu zinečnatého, urotropinu, koncentrovaného amoniaku, polyethyleniminu a deionizované vody. Do této směsi byla přidána vypálená vlákna a celá reakční směs byla dána do pece, aby mohly vyrůst jemnější jehličky.



Obrázek 11: Schéma elektrospinningu a následné hydrotermální reakce vedoucí k „levandulovým“ částicím ZnO dle Liu [36].



Obrázek 12: Snímky ze SEM a porovnání snímků levandulí a vodní trávy – zdůvodnění názvu „levandulové“ dle Liu [36].

Další praktické informace a rady pro elektrospinning, ať už stejnosměrným či střídavým proudem, jsem dostal od Doc. Ing. Pavla Pokorného, Ph.D, Ing. Stanislava

Nevyhoštěného a Ing. Tomáše Kalouse z FT TUL, za což jim ještě jednou mnohokrát děkuji.

## 3 Experimentální část

V první části je zmíněna příprava dusičnanů kovů vzácných zemin, jakožto výchozích látek pro vznik oxidů. Následující část se věnuje experimentům, které vedly ke vzniku nanočástic oxidu železitého a oxidu ceričitého. Výsledné oxidy byly podrobeny analýze rastrovací elektronovou mikroskopií, především kvůli studiu velikosti částic. Nebylo potřeba zabývat se kvalitativními analýzami, protože volba postupů neumožňuje výskyt jiných chemických sloučenin, nežli částic oxidu příslušného kovu. Další část je věnována opakování úspěšného experimentu s dalšími prvky vzácných zemin. Úspěšným experimentem je nazýván takový postup, který vytvořil něčím zajímavé částice, které mají potenciál být dále využity. Následující část se věnuje přípravě oxidu ceričitého pomocí elektrospinningu a následné charakterizaci opět pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Závěrečná část se věnuje diskusi výsledků.

### 3.1 Použití chemikálie

Jako prekurzor oxidu ceričitého byl použit hexahydrát dusičnanu ceritého  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve vysoké čistotě (>99 %) od firmy Sigma-Aldrich. Nonahydrát dusičnanu železitého  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  p. a od firmy Penta. Glycin A. R. (> 99 %) byl použit od firmy Reanal. Kyselina citronová p. a. (99,8 %) byla použita od firmy Chemapol. Koncentrovaný amoniak (25 %) p. a. dodala firma Lach – Ner. Další chemikálie byly použity ze skladu chemikálií KCH FP TUL. I pro výrobu dusičnanů byl oxid lanthanitý, oxid ceričitý, oxid praseodymito – praseodymitý, oxid neodymitý a oxid gadolinový použity ze zásob katedry chemie. Polymerní látky (PVA, PVB) byly použity ze skladu KNT FT TUL. PVB byl od společnosti Kuraray, PVA. Veškeré chemikálie byly použity bez dalších úprav či čistění.

### 3.2 Použité přístroje

Pro experimenty byla použita magnetická míchačka MR Hei – standart od firmy Heidolph. Pro sušení vzorků byla použita horkovzdušná sušička typu UM 500 od firmy Memmert. Programovatelná pec Nabertherm L3 S 27 byla použita pro pálení na oxidy. Pro reakce za nízké teploty byla použita lednice s mrazákem od firmy BEKO. Prvotní charakterizace vzorků proběhla na rastrovacím elektronovém mikroskopu Tescan Vega 3 na KNT FT TUL. Podrobná charakterizace rastrovací elektronovou mikroskopií proběhla na mikroskopu UHR FE-SEM ZEISS Ultra Plus v Laboratoři analytických metod.

### 3.3 Příprava dusičnanů

Dusičnany byly připraveny smícháním oxidu s kyselinou dusičnou. Molární poměr 1:1 odpovídá přibližně 6,5 ml 65 % kyseliny dusičné, ovšem pro experiment byl vždy přidán přebytek (1 ml navíc) pro ujištění, že zreaguje všechnen oxid příslušného kovu.

#### 3.3.1 Dusičnan lanthanitý

Dusičnan lanthanitý byl připraven rozpuštěním 5 g oxidu lanthanitého v přebytku 65% kyseliny dusičné. Bylo potřeba intenzivního míchání, aby se rozpustil téměř všechnen oxid a navíc bylo přidáno trochu destilované vody. Poté byla celá směs sušena při 50°C přes noc v sušárně, aby se rozpustil i zbylý oxid lanthanitý. Úplné vysušení roztoku až na hydrát dusičnanu lanthanitého proběhlo při 60 °C za průběžných kontrol sušení. Po 2 dnech byl suchý dusičnan vyškrábán z kádinky a uschován bez přístupu vzduchu pro další použití.

#### 3.3.2 Dusičnan ceritý

Bylo naváženo 5 g oxidu ceričitého, který byl v kádince zalit destilovanou vodou. Oxid ceričitý byl redukován na ceritý přídavkem peroxidu vodíku. Za intenzivního míchání byl přidán přebytek 65 % kyseliny dusičné. Opět nedošlo k úplnému rozpuštění oxidu ceritého, proto byl opakován postup zahřátí na 50 °C přes noc. Následné sušení proběhlo při 60 °C a po 2 dnech byl hydrát dusičnanu ceritého uschován bez přístupu vzduchu.

#### 3.3.3 Dusičnan praseodymitý

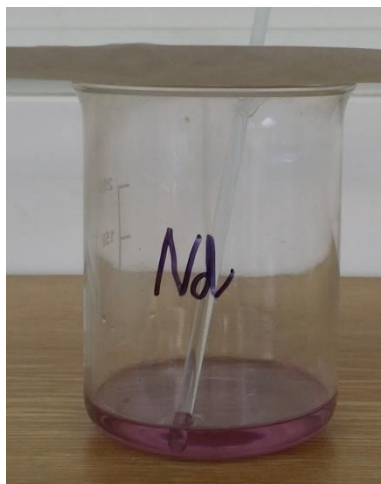
Navážka 5 g oxidu praseodymito – praseodymičitého byla zalita vodou a redukována přidáním malého množství peroxidu. Redukce byla doprovázena zeleným zbarvením roztoku. Přidána byla 65 % kyselina dusičná v přebytku a po chvíli míchání byl oxid zcela rozpuštěn. Následovalo dvoudenní sušení při 60 °C a uložení hydrátu dusičnanu praseodymitého bez přístupu vzduchu k pozdějšímu použití.

#### 3.3.4 Dusičnan neodymitý

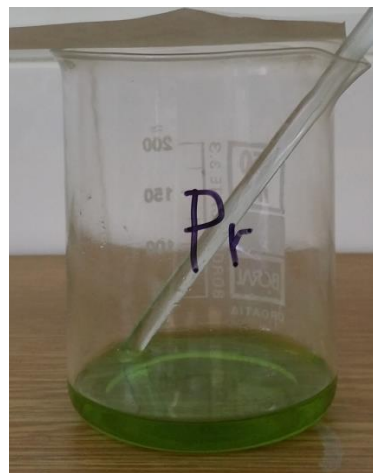
Naváženo bylo 5 g oxidu neodymitého a přilít byl přebytek kyseliny dusičné. Za intenzivního míchání bylo vidět poměrně rychlé rozpouštění oxidu neodymitého v kyselině, ovšem pro úplné rozpuštění bylo třeba přidat trochu destilované vody. Takovýto roztok byl 2 dny sušen při 60 °C a hydrát dusičnanu neodymitého byl opět uschován pro další použití.

### 3.3.5 Dusičnan gadolinitý

I oxidu gadolinitého bylo naváženo 5 g. Přilita byla opět kyselina dusičná v nadbytku. Po chvíli míchání bylo přidáno trochu destilované vody a po dalším míchání byl všechen oxid rozpuštěn. Hydrát dusičnanu gadolinitého vznikl vysušením v sušárně po dobu 2 dnů při 60 °C. Posledním krokem bylo uschování dusičnanu bez přístupu vzduchu.



Obrázek 13: Roztok dusičnanu neodymitého.



Obrázek 14: Roztok dusičnanu praseodymitého.

## 3.4 Vlastní příprava nanočástic

Následující oddíl je členěn na 4 části. V první je popsána příprava nanočástic pomocí precipitace. Druhá část popisuje přípravu nanočástic metodou sol-gel. Třetí pojednání popisuje metodu samovznícení. Část čtvrtá se zabývá popisem metod „zelené syntézy“ nanočástic v různých extraktech. V posledním oddílu je popsáno využití úspěšného experimentu s dusičnany dalších lanthanoidů.

### 3.4.1 Precipitace

Jako zástupce precipitační metody byla zvolena konkrétně metoda netermální precipitace. Byl navážen 1 gram hexahydrátu dusičnanu ceritého, který byl rozpuštěn ve 12 ml destilované vody v kádince. Za stálého a velmi intenzivního míchání byl po kapkách přidáván 25 % amoniak. S každou přidanou kapkou bylo pozorováno srážení částic. Po dosažení pH 10 byla pozorována nažloutlá sraženina, která značí vznik nanočástic hydroxidu ceritého.

Další experiment započal navážením 1 gramu nonahydrátu dusičnanu železitého a jeho rozpuštěním ve 12 ml destilované vody v kádince. Opět byl velmi opatrně přidáván koncentrovaný amoniak do pH 10. Vzniklá hnědorezavá sraženina značila tvorbu nanočástic.

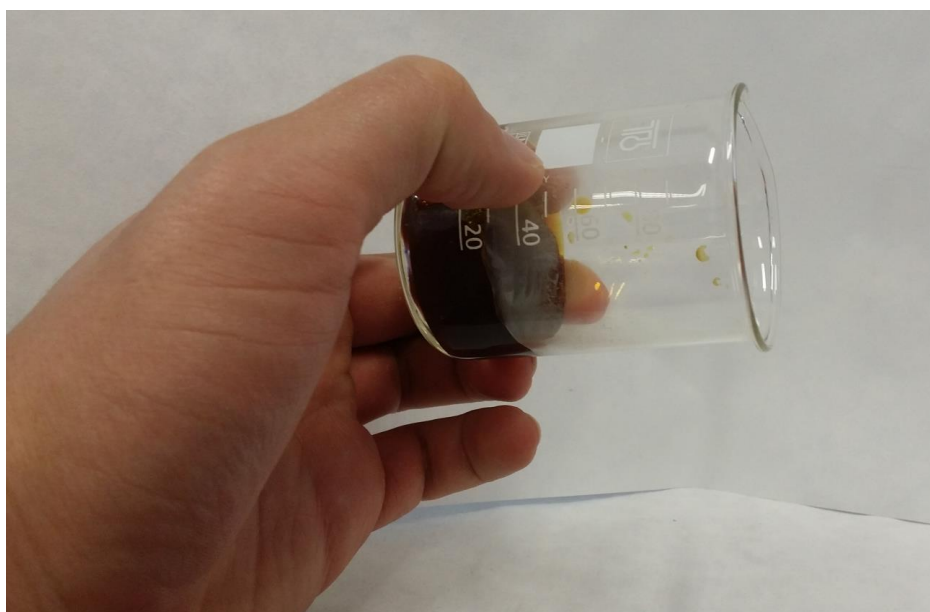


Obě kádinky byly poté dány do ledové vodní lázně a přes noc uchovány v lednici, aby mohla reakce pokračovat za co nejnižší teploty a tím se zamezilo růstu větších částic. Po noci byly vzorky dány do mrazáku ve snaze mrazem vykristalizovat jemné částice. V mrazáku byly vzorky pár týdnů a poté byly vysušeny při nízké teplotě a páleny v 5 teplotních stupních. První teplota byla 180 °C s náběhem 1 hodinu a držením na této teplotě další 1 hodinu. Stejným způsobem byla teplota zvýšena na 240 °C, následně na 310 °C a nakonec až na 400 °C. Poté byly vzorky přesypány z kádinek do keramických misek a pálení pokračovalo 2 hodinovým nástupem na 650 °C a další 2 hodiny byly vzorky na této teplotě drženy. Díky této teplotě by již ve vzorku neměly být jakékoliv organické nečistoty. Vzorky po vychladnutí byly uschovány bez přístupu vzduchu a následně charakterizovány na rastrovacím elektronovém mikroskopu.

### 3.4.2 Metoda sol-gel

Navážen byl 1 gram hexahydrátu dusičnanu ceritého, který byl zalit 10 ml ethanolu. Po chvíli intenzivního míchání byl dusičnan rozpuštěn a přilito bylo 25 ml ethylenglykolu. Roztok v kádince byl řádně promíchán a byl na 1 den vložen do sušárny na 80 °C. Za tuto dobu došlo k vypaření většiny ethanolu a tím se stal roztok viskóznějším a nažloutlým. Zároveň byla teplota zvýšena na 110 °C na další celý den. Po sušení na této teplotě byl již roztok poměrně dost viskózní a výrazně žlutý.

Nonahydrátu dusičnanu železitého byl navážen 1 gram a rozpuštěn byl za intenzivního míchání v 10 ml ethanolu. Přilito bylo 25 ml ethylenglykolu. Celý roztok měl světle oranžovohnědou barvu. Sušen byl při 80 °C 1 den. Druhý den byla teplota zvýšena na 110 °C. Po sušení na této teplotě vznikl tmavě hnědý gel, se kterým bylo možno různě manipulovat, aniž by z kádinky vytekl.



Obrázek 15: Gel vytvořený z ethylenglykolu a dusičnanu železitého.



Oba vzorky byly v peci zahřáty až na 190 °C se třemi předcházejícími teplotami. První byla 110°C, druhá 170 °C a třetí 180°C. Všechny teploty měly náběhy 1 hodinu a na každé úrovni teploty byly vzorky drženy 2 hodiny. Nyní již byly oba vzorky v práškové formě a ty byly přesypány do pálicích misek a páleny při 400 °C a 650 °C. Nástup teplot byl 2 hodiny a vzorky byly drženy na těchto teplotách 1 hodinu. Po tomto vypálení zbyl v kalíšku nažloutlý oxid ceritý a rezavý oxid železitý. Vzorky byly uschovány bez přístupu vzduchu pro charakterizaci.

### **3.4.3 Self – combustion metoda (metoda „samovznícení“)**

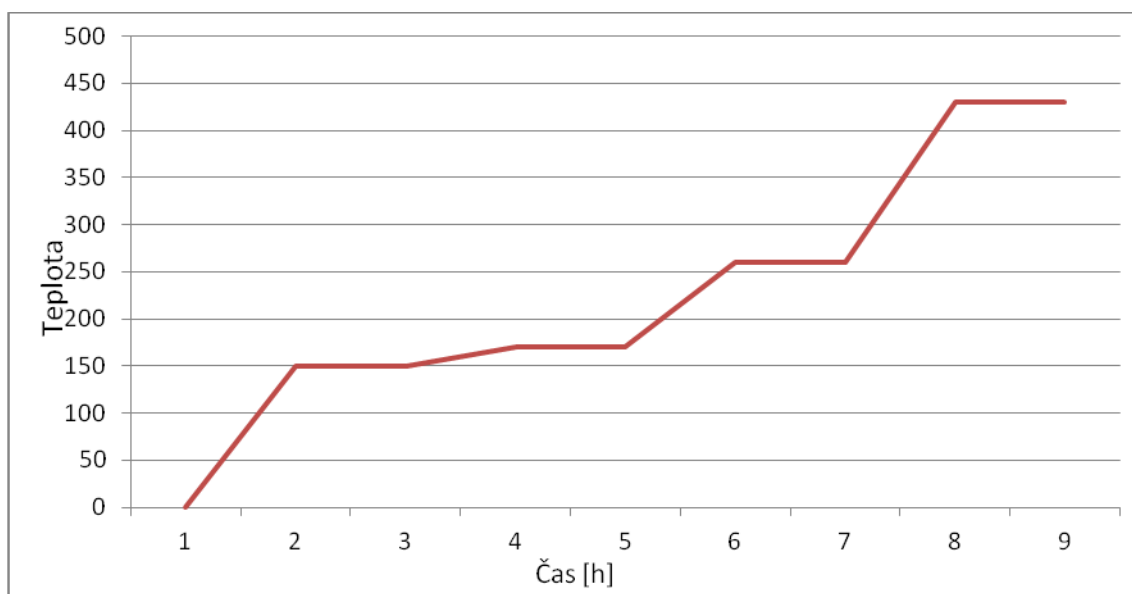
Metody jsou dále rozděleny a popsány dle použitého paliva.

#### **3.4.3.1 Kyselina citronová**

I pro tento experiment byl navážen 1 gram hexahydrátu dusičnanu ceritého. Do kádinky bylo nalito 20 ml destilované vody a v ní byl dusičnan rozpuštěn. Zároveň bylo naváženo 1,5 gramu kyseliny citronové, která byla za stálého míchání a po částech vsypána do kádinky. Nebyla pozorována výraznější barevná změna. Po rozpuštění se celý roztok sušil přes noc v sušárně při 80 °C. Po této době na dně kádinky zbyla sušina.

Byl navážen 1 gram nonahydrátu dusičnanu železitého, který byl smíchán s 20 ml destilované vody a míchán do rozpuštění. Navážka 1,5 g kyseliny citronové byla pomalu a za stálého míchání přisypávána do roztoku. Po rozpuštění kyseliny citronové došlo k mírnému zežloutnutí původně oranžovohnědého roztoku. K vysušení byla použita sušárna nastavená na 80 °C a vzorek byl ponechán přes noc při této teplotě. Ráno již byl vzorek zcela vysušený a bylo pozorováno zhnědnutí již suchého vzorku.

Oba vzorky byly v kádince páleny do 430 °C dle diagramu. Při zvyšování teploty z 260 °C na 430 °C dochází dle citované literatury k samovznícení unikajících plynů z reakce, což se experimentálně potvrdilo. Tím by měly vzniknout jemné nanočástice. Poté byly vzorky přesypány z kádinek do pálicích kalíšků a vzorek byl žihán na 650°C. Na tuto teplotu byl zahřát za 2 hodiny a další hodinu byl na této teplotě držen. Po pálení zbyl nažloutlý oxid ceritý a červenorezavý oxid železitý.



Obrázek 16: Křivka pálení vzorků pro metodu samovznícení.

### 3.4.3.2. Glycin

Do 20 ml destilované vody byl přidán 1 gram hexahydrátu dusičnanu ceritého a za stálého míchání vznikl čirý roztok. Opatrně byl za stálého míchání přidán 1 gram glycinu, který se rychle rozpustil. Roztok byl vysušen přes noc v sušárně při 80 °C. Tím vznikla na dně velmi tvrdá vrstva leskem podobná sklu, která nešla bez poškození kádinky rozbít.

Obvyklá navážka 1 gramu nonahydrátu železitého byla rozpuštěna ve 20 ml destilované vody. I k dusičnanu železitému byl přidán 1 gram glycinu. Po rozpuštění byla pozorována mírná barevná změna ze světle hnědé na tmavší. Sušení proběhlo přes noc při 80 °C v sušárně. Výsledná hnědá skleněná vrstva na dně kádinky byla velmi tvrdá s lesklým povrchem.

Vzorky s glycinem byly v kádince vypáleny dle diagramu výše. Samovznícení opět proběhlo při zvyšování teploty z 260 °C na 430 °C. Po přesypání do pálicích kalíšků a vypálení na 650 °C se stejnou časovou dotací jako vzorek s kyselinou citronovou zbyl čistý nažloutlý oxid ceričitý, resp. rezavěhnědý oxid železitý.

### 3.4.3.3 Močovina

Jeden gram hexahydrátu dusičnanu ceritého byl rozpuštěn ve 20 ml destilované vody. Předem navážených 0,7 g močoviny bylo přidáno do čirého roztoku a při míchání zcela rozpuštěno. Roztok zůstal zcela čirý. Roztok byl vysušen přes noc v peci při 80°C. Vznikla lesklá vrstva, která ovšem šla velmi těžko rozbít kovovou špachtličkou.

Bylo naváženo 0,7 g močoviny, která byla za stálého míchání vsypána do roztoku z 1 g nonahydrátu dusičnanu železitého a 20 ml destilované vody. I po rozpuštění močoviny nebyla pozorována barevná změna. Po vysušení v sušárně při 80 °C přes noc

vznikla opět lesklá, sklu podobná vrstva hnědorezavé barvy, která šla při troše trpělivosti rozbít železným laboratorním nástrojem.

Pálení v kádinkách a samovznícení probíhalo stejně jako u předchozích vzorků. Po přesypání do pálicích kalíšků proběhlo žíhání při 650 °C s náběhem 2 hodiny a konstantní teplotou po dobu 1 hodiny. Výsledkem byl nažloutlý oxid ceričitý a hnědý oxid železitý.

### **3.4.4 Zelená syntéza**

Název zelená syntéza vychází z použití přírodních rostlinných extraktů či jiných reaktantů, které se z přírodnin získávají. Vždy se ovšem jedná o běžně dostupné suroviny s nízkou pořizovací cenou.

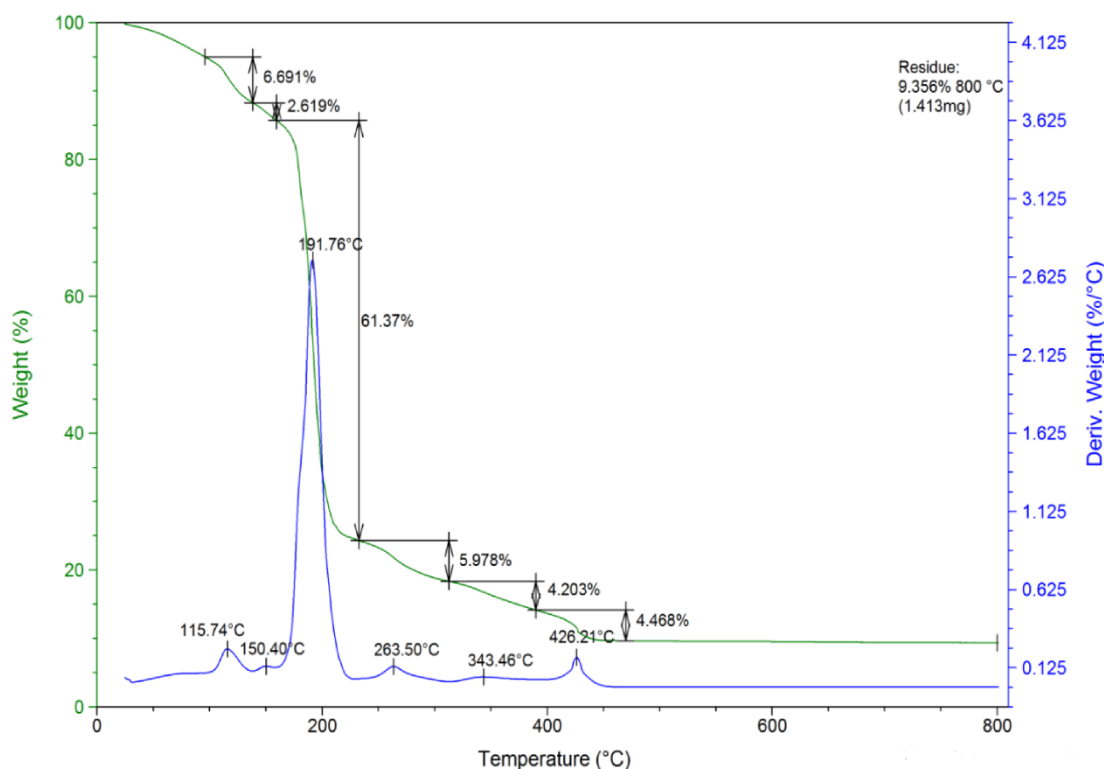
#### **3.4.4.1 Čajový extrakt**

Pro čajový extrakt bylo nutné zakoupit v místní čajovně čistý zelený čínský čaj. Odváženo bylo 10 g čaje, který byl zalit 100 ml destilované vody. Extrakt vznikl po 20 minutách vaření čajových lístků. Vzniklý, tmavě zelený extrakt byl přefiltrován přes filtrační papír, aby se zbavil nečistot. Konečné množství roztoku bylo 32 ml.

Do kádinky byl vsypán 1 g hexahydrátu dusičnanu ceritého, který byl rozpuštěn v 10 ml destilované vody. Přilito bylo 10 ml čajového extraktu a celá směs byla míchána přibližně 10 minut. Došlo ke změně barvy, kdy se původní tmavě hnědý roztok zbarvil na světlejší, výraznější zelenou.

Navážen byl 1 g nonahydrátu dusičnanu železitého, který byl rozpuštěn v 10 ml destilované vody. Přilito bylo také 10 ml tmavě zeleného čajového extraktu. U dusičnanu železitého došlo okamžitě po přilítí k markantní změně barvy z tmavě zelené na tmavě modročernou. I přes usilovné míchání nedošlo k žádné další zřetelné barevné změně.

Oba roztoky byly zahřívány a míchány na plotýnce tak, aby teplota nepřesáhla 60 °C. Roztok dusičnanu ceritého při ztrátě většiny vody začal tvořit velmi viskózní gel, konzistencí připomínající zlatavě zelený med. Roztok dusičnanu železitého neudělal žádnou medovitou strukturu, nýbrž vyschl na prášek velmi tmavě hnědé až černé barvy. Oba vzorky byly z kádinek dány do pálicích kalíšků a páleny byly dle TGA křivky. První teplota 160 °C měla náběh 30 minut a držena byla také 30 minut. Zvýšení na teplotu 170 °C trvalo 30 minut, ovšem reakce byla držena celou hodinu. Skok na 260 °C trval 30 minut, stejně tak dlouho byla teplota držena. Poslední skok na 650 °C trval 30 minut a na této teplotě byly vzorky drženy další hodinu. Vypálený, tedy čistý oxid ceričitý, měl béžovošedou barvu a oxid železitý červenorezavou.



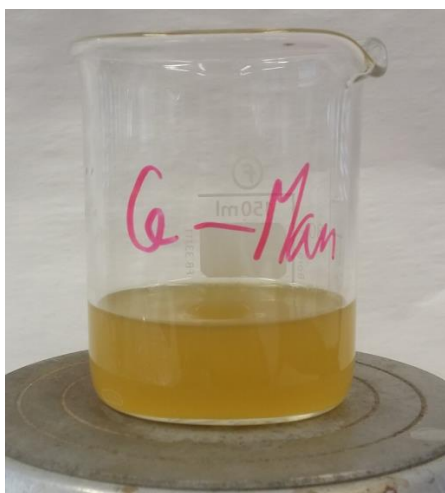
Obrázek 17: Termogravimetrická křivka dusičnanu ceritého v čaji.

### 3.4.4.2 Mandarinkový extrakt

Pro vytvoření extraktu z mandarinkové kůry bylo nasbíráno přibližně 150 g kůry z mandarinek, které byly zakoupeny v místním obchodě. Mandarinková kůra nebyla nijak sušena, jednalo se tedy o čerstvou kůru. Kůra byla po oloupání z plodu důkladně promyta destilovanou vodou, aby se očistila od chemikálií, kterými byla ošetřena. Již čistá kůra byla namixována. Takto připravená kůra byla dána do 800 ml kádinky, zalita 500 ml destilované vody a vařena při bodu varu vody 2,5 hodiny. Bylo potřeba průběžného míchání, jinak by se kůra na dně kádinky mohla začít připalovat, což pro účely experimentu bylo zcela nechtěné. Během vaření docházelo k masivnímu výparu vody a tak bylo potřeba vodu průběžně dolévat. Vaření bylo přerušeno po 2,5 hodinách tak, aby výsledného extraktu zbylo přibližně 150 ml. Přiléváním vody se také snížilo případné riziko připálení kůry na dno kádinky. Během vaření se uvolňuje velmi intenzivní aroma, typické pro kůru mandarinek. Po vychladnutí na pokojovou teplotu byl roztok přefiltrován na Büchnerově nálevce. Filtrování vzhledem k obsahu škrobových látek probíhalo obtížně a během filtrování pouze 120 ml extraktu byl filtrační papír téměř 20x měněn z důvodu vytvoření tenké mazlavé vrstvy, která papír téměř zcela zneprůchodnila. Již čistý roztok byl uchován v láhvi pro další použití.

Na laboratorních vahách byl navážen 1 g hexahydrátu dusičnanu ceritého. Ten byl míchán a rozpuštěn v 8 ml destilované vody. Do tohoto roztoku bylo přilito 30 ml mandarinkového roztoku. Kádinka o objemu 100 ml byla dána na magnetickou míchačku a celý roztok, který nijak nezměnil barvu od původního extraktu, byl intenzivně mí-

chán. Během míchání byl opatrně po kapkách přidáván 25 % amoniak až do pH 10. Po přidání jen jedné kapky amoniaku se roztok okamžitě začal srážet a již po pár kapkách se zcela srazil a svou konzistencí připomínal mandarinkový džem. Po přidání dalších kapek a zvednutí pH na 10 se po chvíli intenzivního míchání gelovitá struktura rozpustila na kapalinu o viskozitě jen o málo větší, než měl původní roztok. Markantní rozdíl byl pozorován v čírosti roztoku. Zatímco před srážením byl roztok zcela čirý, po srážení byl velmi kalný. Reakce byla provázena dobře patrnou změnou barvy. Na onci měl roztok okrovou (oranžovohnědou) barvu.



Obrázek 18: Mandarinkový extrakt s dusičnanem ceritým před srážením amoniakem.



Obrázek 19: Mandarinkový extrakt s dusičnanem ceritým po srážení amoniakem.

Byl navážen 1 g nonahydrátu dusičnanu železitého, který byl rozpuštěn v 8 ml destilované vody. Celá směs byla v kádince o objemu 100 ml dána na magnetickou míchačku a za intenzivního míchání bylo pomalu přilito 30 ml mandarinkového extraktu. Okamžitě došlo k reakci, která byla provázena změnou barvy z oranžové na černou. Opět byl přidáván 25% amoniak. S přidáním první kapky začala roztok gelovatět a opět připomínal viskozitou a konzistencí džem. Po dosažení pH 10 a krátké chvíli míchání došlo ke změně barvy z černé na tmavě hnědou a rozpuštění vzniklého gelu.

Výsledné roztoky byly sušeny při 60 °C přes noc v sušárně. Výsledkem sušení byla poměrně pevná tvrdá hmota na dně kádinky. Ta byla v kádince pálena na 165, 185, 240 a 400 °C s náběhem 1 h a držením na teplotě 1 h. Po přesypání vzorků do pálicích kalíšků byl vzorek pálen při 650 °C s náběhem 2 h a držením na teplotě 2 h. Vzniklý prášek oxidu ceričitého měl nažloutlou barvu, prášek oxidu železitého měl typickou červenorezavou barvu.

### 3.4.4.3 Cibulový extrakt

Extrakt ze slupek z červené cibule byl připraven z 60 g lehce pokrájených slupek. Ty byly dány do 800 ml kádinky a zality byly 600 ml destilované vody. Vaření probíhalo 2,5 hodiny, během kterých byla průběžně přidávána destilovaná voda, aby slupky plavaly v dostatečném množství vody. Před ukončením reakce byl roztok výpa-

rem zredukován na 200 ml extraktu. Ten byl přefiltrován na Büchnerově nálevce, aby se zbavil nečistot. Čistého a přefiltrovaného roztoku zbylo 180 ml.

Byl odvážen 1 g hexahydrátu dusičnanu ceritého, který byl vsypán do 8 ml destilované vody a po zamíchání zcela rozpuštěn. Kádinka byla dána na magnetickou míchačku a za konstantního míchání bylo přilito 20 ml cibulového extraktu. Ani po 2 hodinách míchání nebyla pozorována žádná změna viskozity, pouze roztok mírně ztmavl.

Klasická navážka 1 g nonahydrátu dusičnanu železitého byla rozpuštěna v 8 ml destilované vody. Do kádinky na magnetické míchačce byl k roztoku dusičnanu železitého přilít extrakt z cibulových slupek o objemu 20 ml. Během míchání po dobu 2 hodin bylo zpozorováno mírné zesvětlení roztoku.

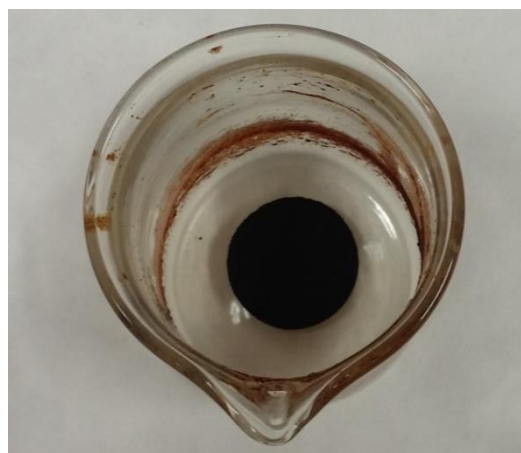
Vzorky byly vysušeny přes noc v sušárně při 80 °C. Vznikla velmi zajímavá struktura, která byla nadýchaná a porézní. Zajímavé je, že oproti většině vzorků, kdy produkty z dusičnanu železitého byly tmavší, u vzorků z cibulového extraktu byl i po vysušení tmavší vzorek s cerem, který měl tmavě fialovou až černou barvu. Na druhé straně vzorek s železem měl barvu zelenozlatou a byl výrazně světlejší, než bylo očekáváno. Kádinky se suchým produktem byly páleny v peci na pálení při teplotách 165, 185, 240 a 400 °C se zvýšením teploty za 1 h a udržováním teploty také 1 h. Následovalo žíhání v pálících kalíšcích při 650 °C s nástupem 1 hodiny a držením teploty 2 hodiny.

#### **3.4.4.4 Škrob**

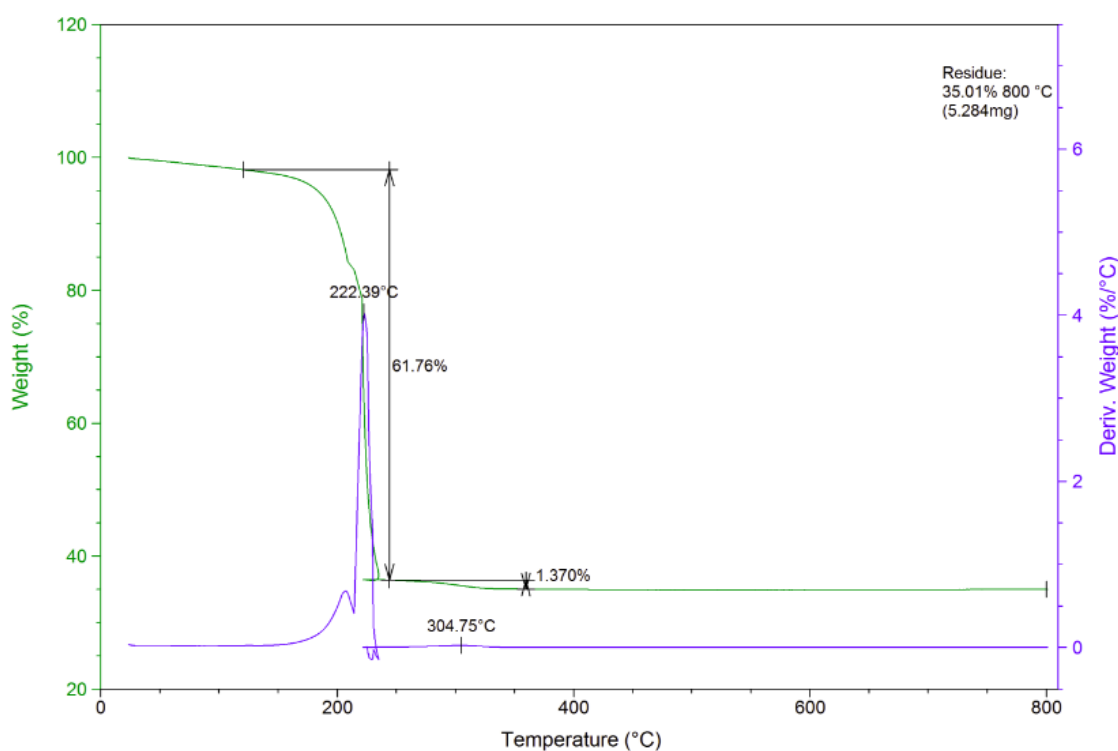
Pro syntézu nanočástic pomocí škrobu bylo nejdříve třeba připravit čirý škrobový roztok. Ten vznikl navážením 1 g škrobu, který byl přisypán do kádinky s 20 ml destilované vody. Škrob byl rozmíchán skleněnou tyčinkou nejdříve za pokojové teploty a následně byl roztok zahříván na plotýnce do 60 °C a míchán tak dlouho, dokud nebyl čirý.

Roztok hexahydrátu dusičnanu ceritého vznikl navážením 1 g dusičnanu, který byl rozpuštěn v 10 ml destilované vody. Tento roztok byl opatrně a za stálého míchání přilít do poloviny předem připraveného škrobového roztoku. Po promíchání byl po kapkách přidáván 25 % amoniak tak, aby výsledné pH bylo 10. Amoniakem se vysrážela nažloutlá sraženina, která byla vysušena při 80 °C v sušárně přes noc.

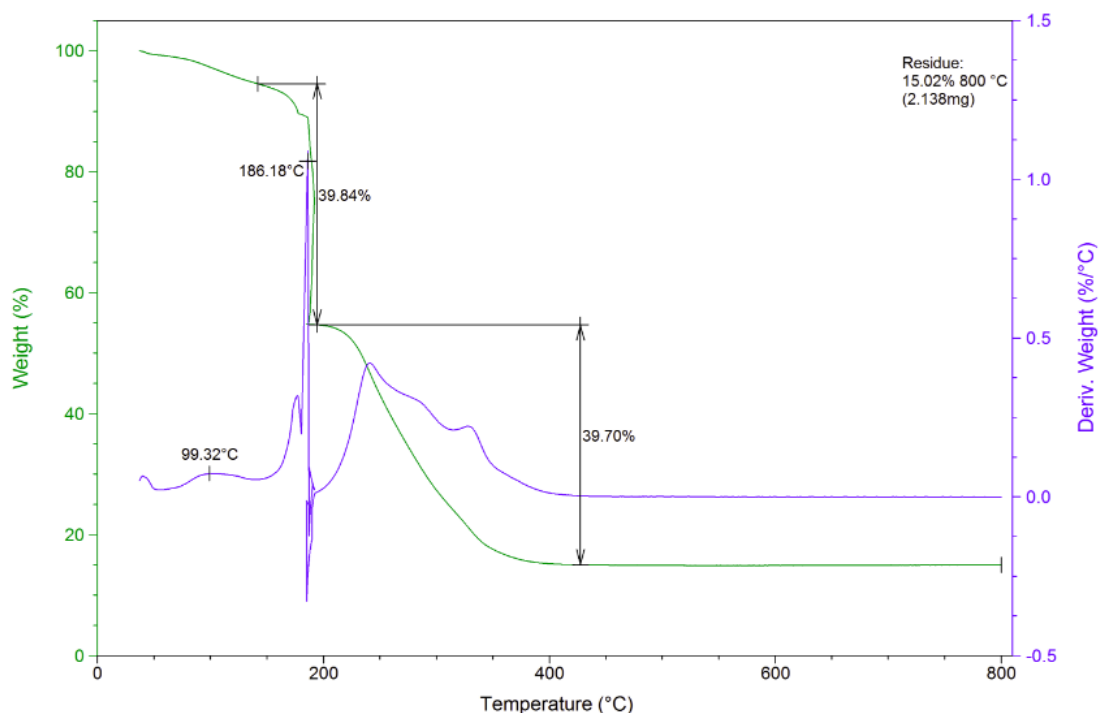
Do škrobového roztoku byl přilít roztok nonahydrátu dusičnanu železitého, který vznikl rozpuštěním 1 g dusičnanu v 10 ml destilované vody. Po důkladném promíchání proběhlo srážení 25 % amoniakem až do výsledného pH 10. Byla pozorována hnědá až rezavá sraženina, která byla vysušena v sušárně při 80 °C přes noc. Po sušení ceritého vzorku zbyly na dně kádinky velmi tvrdé nánosy nažloutlé barvy. Vzorek s železem vytvořil na dně kádinky tvrdou kruhovou spečeninu, která svými rozměry připomínala minci v hodnotě 5 Kč. Pálení obou vzorků probíhalo v peci dle křivky TGA (termogravimetrické analýzy). Teploty byly nastaveny na 170, 195, 340 a 400 °C s náběhem vždy 1 hodinu a s výdrží na dané teplotě 1 h. Po přesypání vzorků do pálicích kalíšků byly žihány při 650 °C a náběhem 2 h a stejně dlouhou dobu na této teplotě byly drženy.



Obrázek 20: Zajímavá struktura škrobu a dusičnanu železitého po sušení.



Obrázek 21: Termogravimetrická křivka dusičnanu ceritého se škrobem.



Obrázek 22: Termogravimetrická křivka dusičnanu železitého se škrobem.

#### 3.4.4.5 Vaječný bílek

Pro přípravu nanočástic ve vaječném bílku bylo třeba oddělit vaječný žloutek od bílku. Pro tento experiment byl dostačující bílek ze dvou středních slepičích vajec.

Pro reakci byl navážen 1 g hexahydrátu dusičnanu ceritého, který byl rozpuštěn v 10 ml destilované vody. Do téže kádinky bylo přilito 25 ml vaječného bílku a okamžitě došlo ke sražení vzorku. Během míchání při teplotě do 60 °C se ze sraženiny stala kapalina viskozitou podobná původnímu bílku.

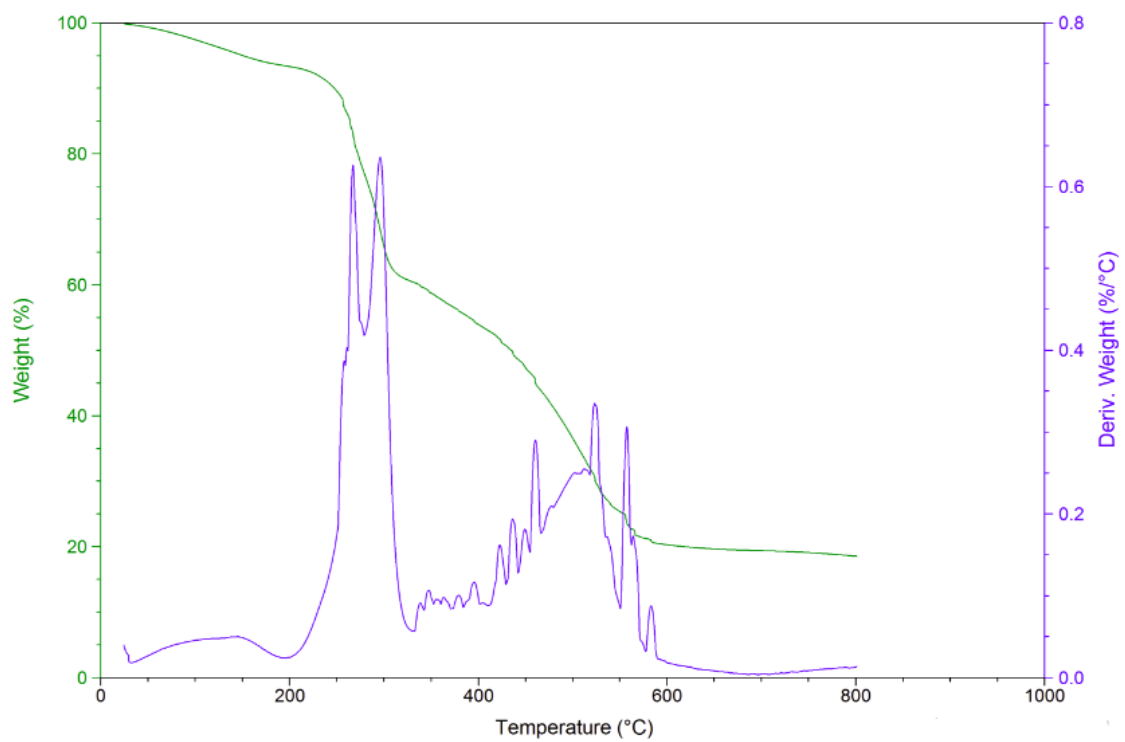
Navážka 1 g nonahydrátu dusičnanu železitého byla rozpuštěna v 10 ml destilované vody. Přilito bylo 25 ml vaječného bílku, který se ihned srazil, a celá směs měla nahnědlou barvu. Po míchání při 60 °C se opět ztratila sraženina a konzistence byla podobná samotnému bílku.

Sušení roztoků probíhalo při 60 °C přes noc. Po otevření pece byl cítit pach teplých vajec. Vaječný bílek s dusičnanem železitém vytvořil strukturu podobnou upečenému bílkovému sněhu. Na druhé straně vaječný bílek s dusičnanem ceritým vytvořil slabou, ale velmi tvrdou vrstvu, která se od dna kádinky sama odlepila ještě v sušárně. Vzorky byly páleny při teplotách 180, 240, 320 a 400 °C s náběhem na teplotu 1 h a výdrž 1h. Pálení probíhalo v pálicích kalíšcích, protože oba vzorky šly lehce přendat z kádinek do kalíšků. Oxid ceritý ještě se zbytky nečistot po pálení na 400 °C vytvořil zajímavou kulovitou strukturu, připomínající velikostí i zbarvením křepelčí vejce. Po pálení při 650 °C měl oxid ceritý typickou světle žlutou barvu, oxid železitý červenozavou.

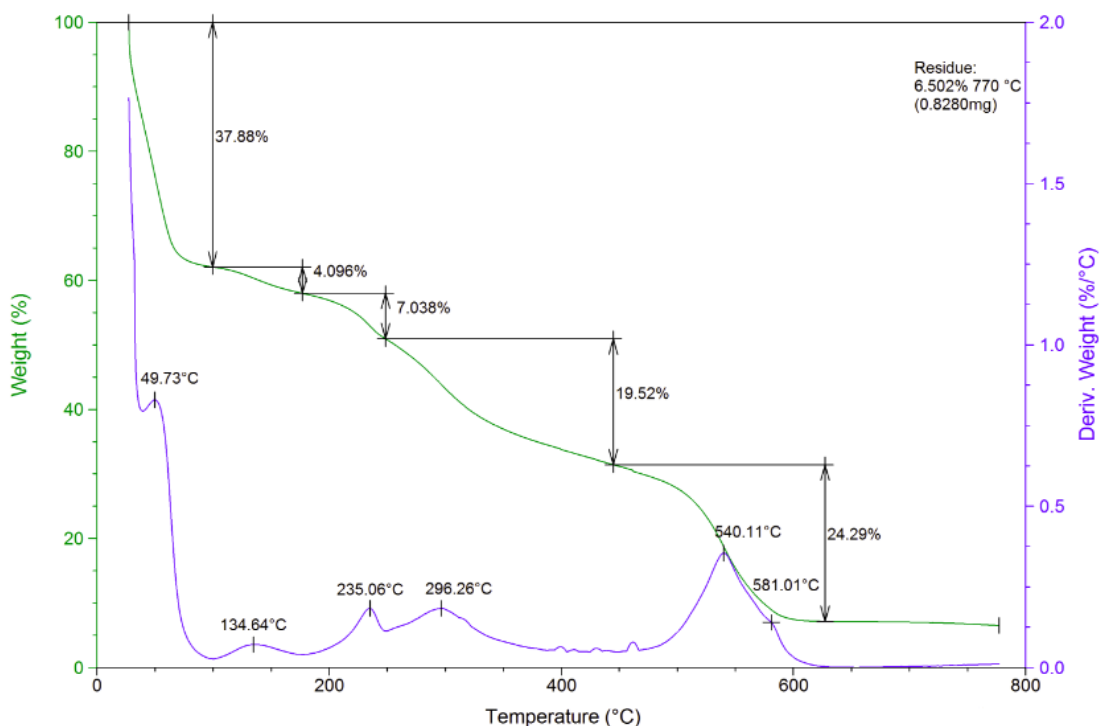




Obrázek 23: Oxid ceričitý po pálení na 400 °C vytvořil strukturu „křepelčího vejce.“



Obrázek 24: Termogravimetrická křivka dusičnanu ceritého ve vaječném bílku.



Obrázek 25: Termogravimetrická křivka vaječného bílku s dusičnanem železitým.

### 3.4.5 Elektrospinning

V předchozích výzkumech bylo zjištěno, že lze dopovat polymerní roztoky anorganickými sloučeninami a tyto roztoky jdou zvláknit. Takováto vlákna mohou zůstat ve formě textilií či mohou být spálena za vzniku speciální struktury nanočástic.

#### 3.4.5.1 Elektrospinning PVA

Pro elektrospinning byla připravena sada vzorků za účelem zjištění, zda jdou dobře zvláknit či nikoliv. Vzorek se vždy skládal z roztoku dusičnanu ceritého či dusičnanu železitého a PVA poly(vinylalkoholu). Do dvou kádinek byly naváženy 3 g hexahydrátu dusičnanu ceritého, které byly rozpuštěny ve 20 ml destilované vody. Do jedné kádinky byly přidány 2 g močoviny a do druhé 1,5 g glycinu. Po rozpuštění chemikálií v obou kádinkách bylo přidáno PVA tak, aby konečný roztok měl koncentraci PVA přibližně 10 %. Tento postup byl zopakován i s 3 g nonahydrátu dusičnanu železitého a 2 g močoviny. Poslední vzorek vznikl rozpuštěním 1 g hexahydrátu dusičnanu ceritého v 8 ml destilované vody a přimícháno bylo 20 ml extraktu čaje, který byl vytvořen stejně jako v oddílu 3.4.4.1. Jediným rozdílem byla počáteční navážka 40 g čaje, objem výsledného roztoku byl přibližně 150 ml. Roztok čaje, dusičnanu ceritého a vody byl důkladně promíchán a spolu s předešlými 3 vzorky byl zvlákněn z tyčky o průměru 7 mm stejnosměrným napětím. Pro všechny vzorky bylo zkoušeno různé napětí (20 – 40 kV) a různé vzdálenosti tyčky a kolektoru (10 – 18 cm). Byla posuzována schopnost roztoku tvořit vlákna. Nejlépe z experimentu vyšel roztok s čajovým extrak-

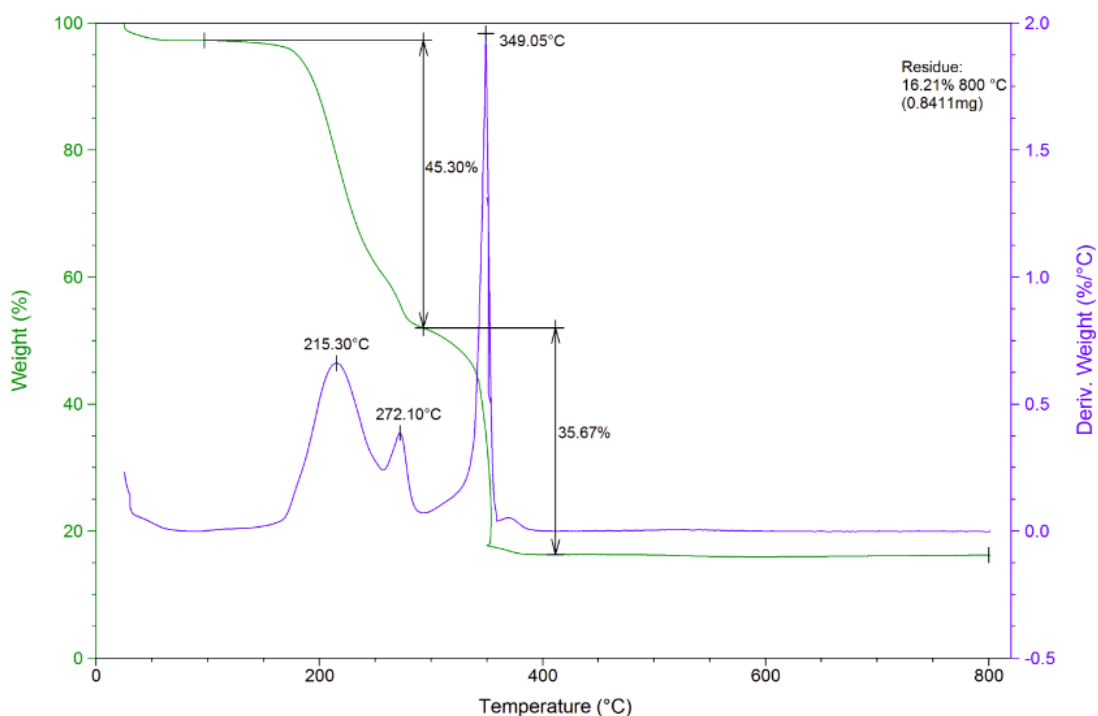
tem, který byl následně zvlákněn na Nanospideru pro vytvoření většího množství vláken. 15 ml roztoku bylo zvlákněno při napětí 49,5 kV. Výsledná vlákna byla spálena v peci až při 650 °C. Na tuto teplotu se pec lineárně zahřívala 10 hodin.

Experimenty se zvlákněním předešlých roztoků pokračovaly na zvláknování střídavým napětím (AC electrospinning). U všech vzorků došlo ke zlepšení tvorby dopovaných nanovláken. Nicméně detailním zkoumáním vlastností vláken a ideálnímu obsahu anorganické složky ku polymerní se tato práce nezabývá a tyto vlastnosti roztoků polymerů a anorganických příměsí jsou předmětem zkoumání kolegů z KNT FT TUL.

Jelikož po experimentech s roztoky PVA obsahující glycin a močovinu stále zbylo poměrně velké množství roztoku, bylo tedy rozhodnuto roztoky uschovat v lednici. Za 2 týdny již z roztoků byla mírně cítit kyselina octová, bylo tedy rozhodnuto je vysušit a spálit. Sušení proběhlo při 80 °C přes noc v sušárně. V kádinkách zbyla tvrdá vrstva polymeru, která byla spálena v peci za stejných teplot jako vzorek se škrobem, právě kvůli podobnému charakteru PVA a škrobu. Obě sloučeniny tvoří dlouhý polymerní řetězec s hydroxylovými skupinami. Vzorky s dusičnanem ceritým (jeden s přídavkem močoviny, druhý s přídavkem glycinu) zreagovaly na nažloutlý oxid ceričitý a vzorek s dusičnanem železitým s přídavkem močoviny zreagoval na oxid železitý, který je typický svou hnědorezavou barvou.

#### **3.4.5.2 Elektrospinning PVB**

Dalším polymerem, dopovaným anorganickou složkou, byl PVB poly (vinylbutyral). První pokusný roztok byl připraven z 1 g hexahydrátu dusičnanu ceritého a 1 g PVB. Směs dusičnanu a polymeru byla zalita ethanolem tak, aby výsledný roztok měl koncentraci přibližně 10 %. Zvláknování stejnosměrným napětím bylo zkoušeno v rozsahu 20 – 40 kV a vzdálenost tyčky od kolektoru byla 10 – 18 cm. Vlákna se tvořila o poznání lépe než vlákna z PVA. Proto bylo připraveno více roztoku dusičnanu, PVB a ethanolu, který byl zvlákněn na nanospideru. Vlákna byla spálena v peci při teplotách 180, 250, 400 a 650 °C s náběhem vždy 2 h a teplota byla držena 3 hodiny. Po vypálení zůstal v pálicí misce nažloutlý oxid ceričitý.



Obrázek 26: Termogravimetrická křivka vláken PVB s prekurzorem oxidu ceričitého.

Dalším experimentem bylo zvláknit PVB s dusičnanem ceritým střídavým napětím. To se podařilo velice úspěšně. Proto bylo rozhodnuto připravit větší množství roztoku a zvláknit ho, aby vlákna mohla být vypálena a vzniklý oxid ceričitý mohl být charakterizován. Pro tento experiment byl připraven roztok ze 3 g hexahydrátu dusičnanu ceritého, 6 g PVB a roztok byl opět doplněn ethanolem tak, aby výsledná koncentrace byla 10 %. Roztok byl zvlákněn na přetékající elektrodě a vlákna byla chytána na rotující spunbond. Vytvořená vlákna byla spálena v peci při teplotách 180, 250, 400 a 650 °C s náběhem vždy 2 h a teplota byla držena 3 hodiny. Po vypálení zůstal v keramické pálicí misce žlutý oxid ceričitý. Barva toho oxidu ceričitého byla oproti ostatním vzorkům výrazně tmavší.

### 3.4.6 Využití úspěšného experimentu pro řadu vzácných zemin

Dle charakterizace z rastrovací elektronové mikroskopie, jejíž výsledky budou detailně popsány v oddílu „Diskuze výsledků,“ bylo rozhodnuto, že pro experimenty s dusičnany, jejichž příprava je popsána v oddílu „3.3 Příprava dusičnanů,“ bude opakován experiment s glycinem, čili metodou samovznícení.

Byly navázeny 2 g hydrátu dusičnanu lanthanitého, ceritého, praseodymitého, neodymitého a gadolinitého. Dusičnany byly rozpuštěny v 10 ml destilované vody. Roztok dusičnanu praseodymitého měl typickou nazelenalou barvu, roztok dusičnanu neodymitého měl typicky nafialovělou barvu. Ostatní roztoky byly čiré a bezbarvé. Do všech roztoků byl přisypán 1 g glycinu, který se za stálého míchání rozpustil. Vzorky byly sušeny při 80 °C přes noc. Po vysušení byla na dně každé kádinky lesklá, velmi tvrdá vrstva, která se objevila i při prvním experimentu. Pálení proběhlo v kádinkách při teplotách 160 °C s náběhem 30 minut a držením na teplotě 1 hodinu, 185, 240

a 400 °C s náběhem 30 minut a výdrží na teplotě 2 hodiny. Po této pálící sekvenci byly vzorky nalezeny v peci extrémně nadýchané, kdy zbylých přibližně 800 – 900 mg vzorků vykypělo i přes hranu 100 ml kádinky! Tyto vzorky byly dále rozetřeny na achátové misce a žihány při 650 °C s náběhem 2 hodiny a výdrží na teplotě také 2 hodiny. Byla jasně pozorovatelná barevná změna vzorků, pravděpodobně nachytné uhlíkové částice z glycinu byly zoxidovány na oxid uhlíčitý.



*Obrázek 27: Oxidy vzácných zemin po pálení na 400 °C. Struktura je velmi nadýchaná a stále znečištěná organickými zbytky.*



*Obrázek 28: Oxidy vzácných zemin po pálení na 650 °C. Vlevo nahoře oxid praseodymito – praseodymičitý, vpravo oxid ceričitý. Spodní řada zleva oxid neodymitý, oxid lanthanitý a oxid gadolinitý.*

## 4 Vlastní výsledky a jejich diskuze

Následující oddíl se zabývá popisem výsledných nanočástic a jejich struktur, které byly pozorovány rastrující elektronovou mikroskopií.

### 4.1 Netermální precipitace

Částice oxidu ceričitého byly aglomerované do větších shluků. Částice, ze kterých byly aglomeráty složené, byly ovšem velmi jemné. Průměrná velikost částic se pohybovala okolo 15 – 20 nm. Ve vzorku nebyla nalezena žádná povrchová krusta. Prášek oxidu ceričitého byl lehce nažloutlý.

Oxid železitý byl také aglomerovaný. Nicméně, jednotlivé částice jsou poměrně homogenní a velikost mají přibližně 80 nm. Ani v tomto vzorku nebyla nalezena povrchová krusta. Oxidický prášek se jevil jako černorezavý.

### 4.2 Metoda sol-gel

Nanočástice oxidu ceričitého připravené v ethylenglykolu při prvním experimentu dle snímků z elektronového mikroskopu jsou aglomerované. Pozitivním faktem je, že zcela jasně se aglomeráty postupem času rozpadají na nanočástice o velikosti 30 – 50 nm. Tato poměrně dobrá jednotnost jednotlivých částic je přisuzována komplexaci  $Ce^{3+}$  na hydroxylových skupinách ethylenglykolu. Jelikož při IR (infračervené) analýze gelu z dusičnanu železitého a ethylenglykolu byla zjištěna přítomnost nečistot (objevily se zvláštní peaky), byl pro zajištění průkaznosti experimentu opakován i experiment s dusičnanem ceritým, pouze ethylenglykol byl z jiné zásobní láhve. Výsledné nanočástice měly obdobnou velikost a dokonce byl pozorován podobný rozpad aglomerátů. Nepotvrdil se tedy vliv nečistot na výsledný vzhled částic, pravděpodobně byly ze vzorku vypáleny při 650 °C v peci. Jediným rozdílem byl fakt, že rozpad u prvního vzorku byl pokročilejší než u vzorku druhého. Je možné, že je to způsobeno časovou prodlevou mezi výrobami a první vzorek byl o přibližně 2 týdny dříve vypálen, tedy byl delší dobu vystaven mechanickému namáhání při manipulaci a přenosu vzorku. Pro takto malé částice je i pro nás nepatrný otřes silným namáháním, které může vést právě k rozpadu na menší a menší částice.

Oxid železitý připravovaný v ethylenglykolu měl při obou experimentech velikost jednotlivých zrn také okolo 30 – 50 nm. První vzorek byl také aglomerovaný, ovšem povrch jednotlivých částic nebyl hladký, byl tvořen jednotlivými shluky nanočástic. Druhý vzorek byl na povrchu výrazně hladší. Povrch je tvořen ze spečených částic, které se mají „červíkovitý“ tvar. Na lomu je ovšem velmi dobře znatelná stejná struktura jako u prvního vzorku. Po dalším zkoumání druhého vzorku bylo usouzeno, že pravděpodobně se částice v průběhu času při působení vnějších sil (otřesy při přenášení a manipulaci) rozpadají na drobnější a drobnější aglomeráty bez spečené povrchové vrstvy.

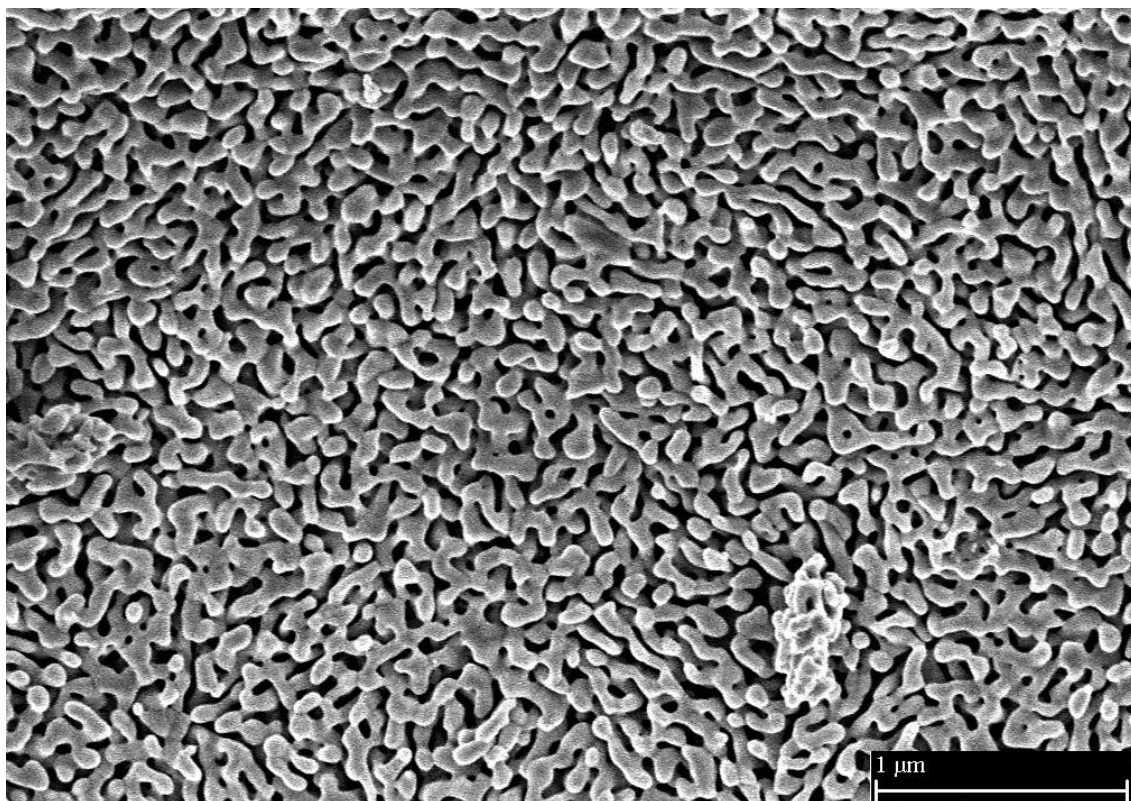
I přes jasný rozdíl v průběhu přípravy, kdy roztok s dusičnanem železitým tvořil gelovitou strukturu, což se o roztoku s dusičnanem ceritým rozhodně říci nedá, jsou výsledky obdobné. Přítomnost nečistot byla zřejmě pouze v eppendorfci, ve které byla malá část vzorku přinesena k infračervené analýze, která právě našla nechtěné nečistoty. Tato metoda dává nejvíce jednotlivých, málo aglomerovaných částic, které nejspíše vznikly rozpadem z větších bloků částic. Je zřejmé, že částice uvnitř bloků nedrží nikterak silně, jinak by nemohlo docházet k degradaci a uvolňování jemných částic. Pouze u vzorku oxidu železitého z druhého experimentu byla nalezena spečená krusta. Ta ovšem nikterak nebránila dalšímu rozpadu aglomerátů na menší struktury, jak bylo ze snímků REM zcela jasně pozorovatelné. Po žíhání při 650 °C již ve vzorku zůstávají pouze čisté oxidické prášky, které se i přes stejnou metodu přípravy liší barvou u oxidu železitého. První připravovaný vzorek má výrazně tmavší barvu než druhý připravovaný vzorek. Oxidy ceričité měly barvu přibližně podobnou.

### 4.3 Self – combustion metoda

Částice oxidu ceričitého vzniklé pálením, kdy jako palivo byla použita kyselina citronová, měly velmi hladký, spečený povrch. Na lomu jsou ovšem vidět poměrně homogenní nanočástice o velikosti kolem 20 nm. Shluklé struktury vypadají, že vznikly probubláváním plynu, který z reakce odcházel. Tyto struktury zřejmě podléhají degradaci a postupně se odlupují na jemnější a jemnější částičky.

Metodou samovznícení s použitím kyseliny citronové jako paliva lze dosáhnout homogenních nanočástic oxidu železitého z dusičnanu železitého. Tyto částice jsou shluklé do větších objektů, ovšem stále jsou velmi dobře rozpoznatelné. Jejich tvar připomíná malé mořské korály, tedy jedná se o podlouhlé částice, které drží při sobě v zajímavých polohách. Také u některých částic oxidu železitého lze pozorovat spečenou krustu. Zde se ovšem zdá, že tato krusta je složená ze spečených, výše popsanych částic.





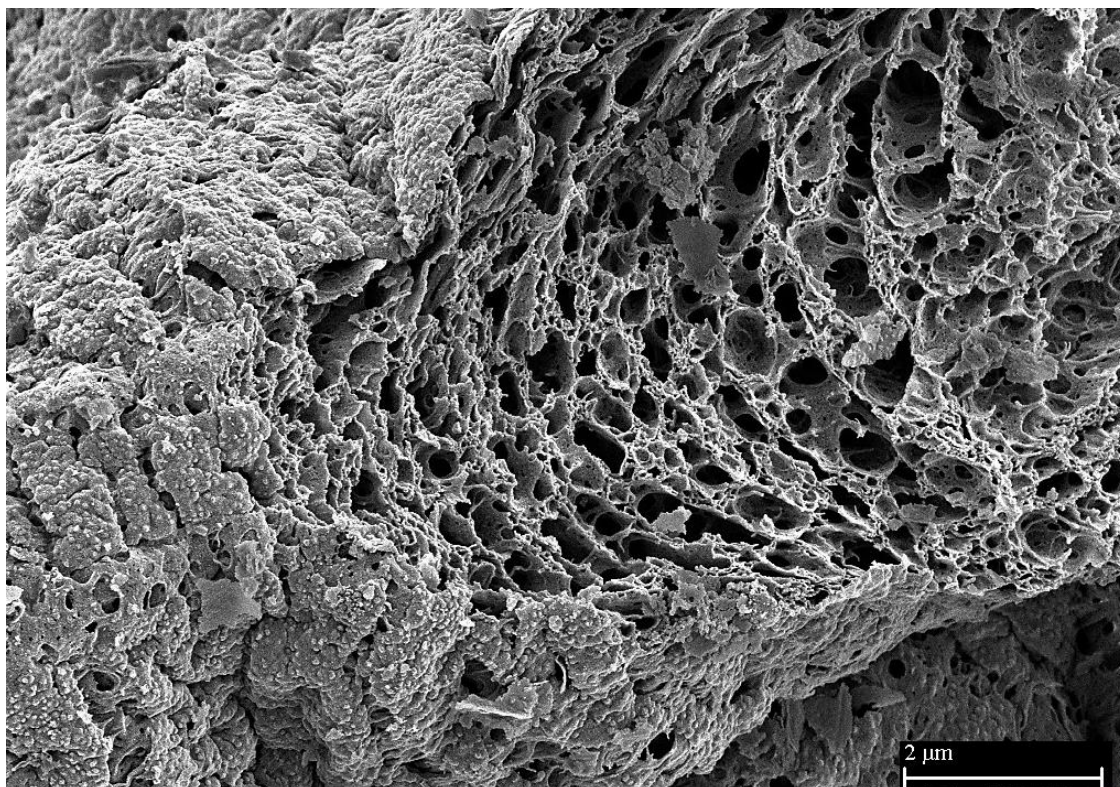
*Obrázek 29: Červíkovité nanočástice oxidu železitého vzniklé samovznícením pomocí kyseliny citronové.*

Při použití močoviny jako paliva vznikly opět aglomeráty oxidu ceričitého. Ty byly tvořeny z jasně definovaných částic s velikostí okolo 100 nm. Tyto větší částice byly ještě dále pokryty menšími nanočásticemi s rozměrem přibližně 12 nm. Při pohledu na struktury v rozměru mikrometrů je zcela jasně pozorovatelné, že i zde je struktura porézní díky unikajícím plynům z močoviny. Opět lze na části vzorků pozorovat povrchovou „krustu.“

Dobře definované částice s rozměrem od přibližně 65 až 170 nm vznikly pálením dusičnanu železitého s močovinou. Tyto částice tvoří aglomeráty. Na povrchu jednotlivých nanočástic byly pozorovány vyrostlé menší nanočástice o rozměru přibližně 10 nm. Na vzorku nebyla nalezena spečená vrstva částic na povrchu, což je oproti ostatním vzorkům připravených pomocí metody samovznícení velká odlišnost.

Pálení dusičnanu ceritého s glycinem přineslo poměrně specifické částice, které vynikaly velkou porézností. Je patrné, že i tento vzorek má částice, na kterých je patrná prvotní spečená krusta, ovšem ihned pod vrstvou je velmi zajímavá porézní struktura. Stěny, mezi kterými je dutina, dosahují tloušťky i kolem 20 nm. Na povrchu částic je možno mimo krusty pozorovat i drobné vykrytalizované nanočástice.





*Obrázek 30: Porézní struktura oxidu ceričitého, který vznikl pomocí metody samovznícení. Patrná je povrchová spečená krusta. Jako palivo byl použit glycin.*

Porézní materiál vznikl i při použití glycinu jako paliva pro dusičnan železitý. Ovšem celá struktura byla oproti oxidu ceričitému robustnější. Stěny neměly desítky nýbrž stovky nanometrů. I póry tím pádem byly podstatně větší. Při dostatečném přiblížení je vidět jednotná struktura a dokonce je možné poměrně dobře identifikovat hexagonální strukturu krystalů. I v tomto vzorku se vyskytovaly částice s povrchovou krustou.

Pro metodu samovznícení je tedy typická spečená krusta, která nejspíše časem degraduje a nastává rozpad větších aglomerátů na menší. Pod krustou se ovšem nachází většinou jemné, poměrně homogenní částice. Barva oxidu ceričitého byla u všech vzorků přibližně stejná, jednalo se vždy o nažloutlý vzorek. U oxidu železitého už o barevné jednotnosti nemůžeme hovořit. Částice připravené v močovině mají kovově černou barvu, kdežto prášky oxidu železitého připraveného v glycinu a kyselině citronové mají barvu hnědorezavou. Nevýhodou metody je prakticky nemožnost kontrolovat výslednou velikost částic. Pro další výzkum není od věci experimentovat s různými navážkami paliv a různě dlouhými časy náběhů pálení. To je jediná možnost, jak by se výsledná velikost částic dala alespoň minimálně kontrolovat. Další nevýhodou metody je aglomerace nanočástic oxidů. Naopak velkou výhodou jsou velmi vysoké výtěžky, které i přes ztráty při manipulaci činí téměř 90 %. Dalším pozitivním aspektem této přípravy je čistota částic, kdy při žihání při 650 °C jsou veškeré organické sloučeniny spáleny na plynné oxidy. Pozitivní je také fakt, že pořizovací cena paliv je v porovnání s cenou hexyhydrátu dusičnanu ceričitého, který společnost Sigma – Aldrich nabízí v čistotě 99 % za 1630 Kč/100 g, podstatně menší. Celková časová náročnost metody je poměrně

nížká, je ovšem potřeba roztoky poměrně dobře promíchat, aby došlo homogenizaci roztoků. Nejvíce časově náročným aspektem je samotné pálení, kdy cyklus dosahuje téměř 10 hodin.

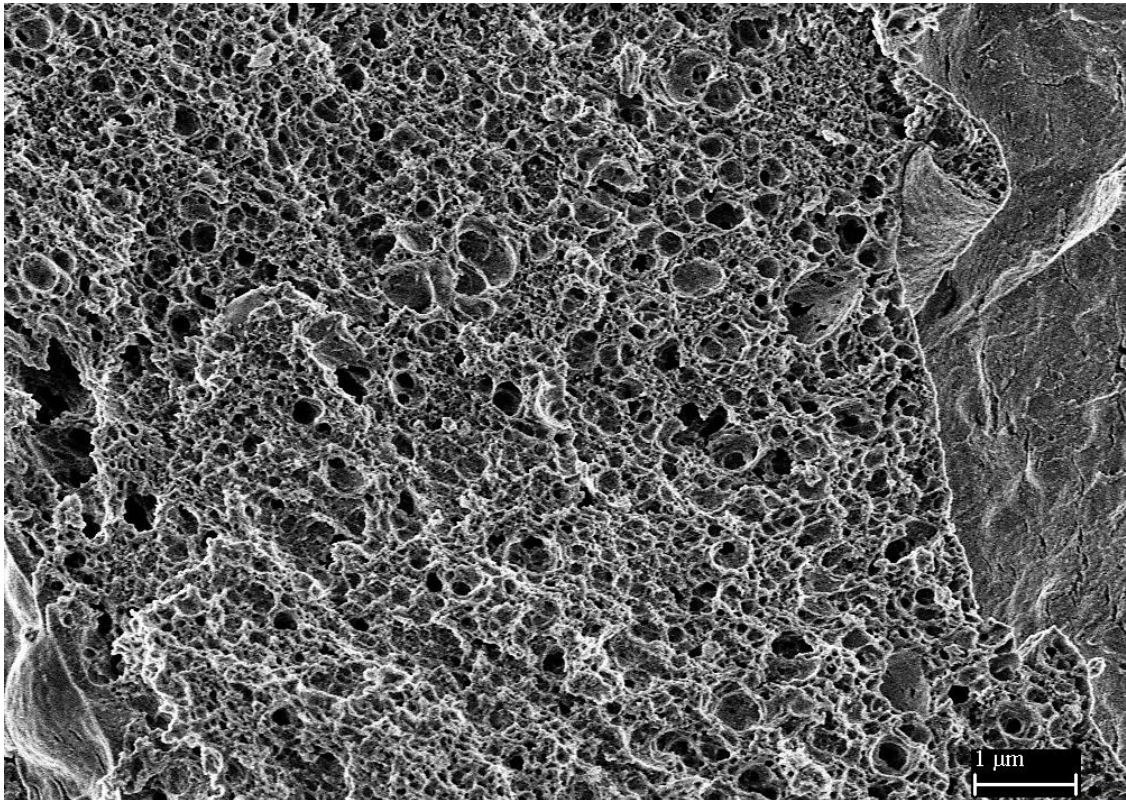
## 4.4 Zelená syntéza

Při použití čajového extraktu vznikly aglomeráty poměrně jemných částic s průměrnou velikostí pod 20 nm. V aglomerátech se vyskytují póry, ovšem ne moc hustě a jsou spíše větších rozměrů. Nanočástice se jeví poměrně homogenní, ve vzorku nebyly nalezeny shluky výrazně větších částic. Za tvorbou jemných nanočástic může stát látka zvaná quercetin a další polyfenolové látky obsažené v čaji, které jsou schopny komplexovat prekurzor oxidu ceričitého a tím zabránit růstu velkých krystalických částic.

Oxid železitý připravený v čaji obsahoval 3 význačné druhy částic. Prvním druhem jsou tyčinky. Menší mají na délku stovky nanometrů a na šířku desítky nanometrů, větší mají oba rozměry ve stovkách nanometrů. Dalším druhem jsou nanočástice s rozměrem kolem 30 nanometrů, které tvoří i větší shluky. Posledním druhem jsou extrémně jemné nanočástice s rozměrem pod 10 nm, které jsou aglomerovány do velkého shluku, na kterém leží výše zmíněné větší částice. Takto jemné částice tvoří také vlastní aglomeráty. Vzhledem k mírně zásaditému pH čaje (7,5 – 8), může docházet k hydrolyze reakční směsi a tvorba částic započne dříve. Tím by tedy mohl být vysvětlen vznik jehliček oxidu železitého.

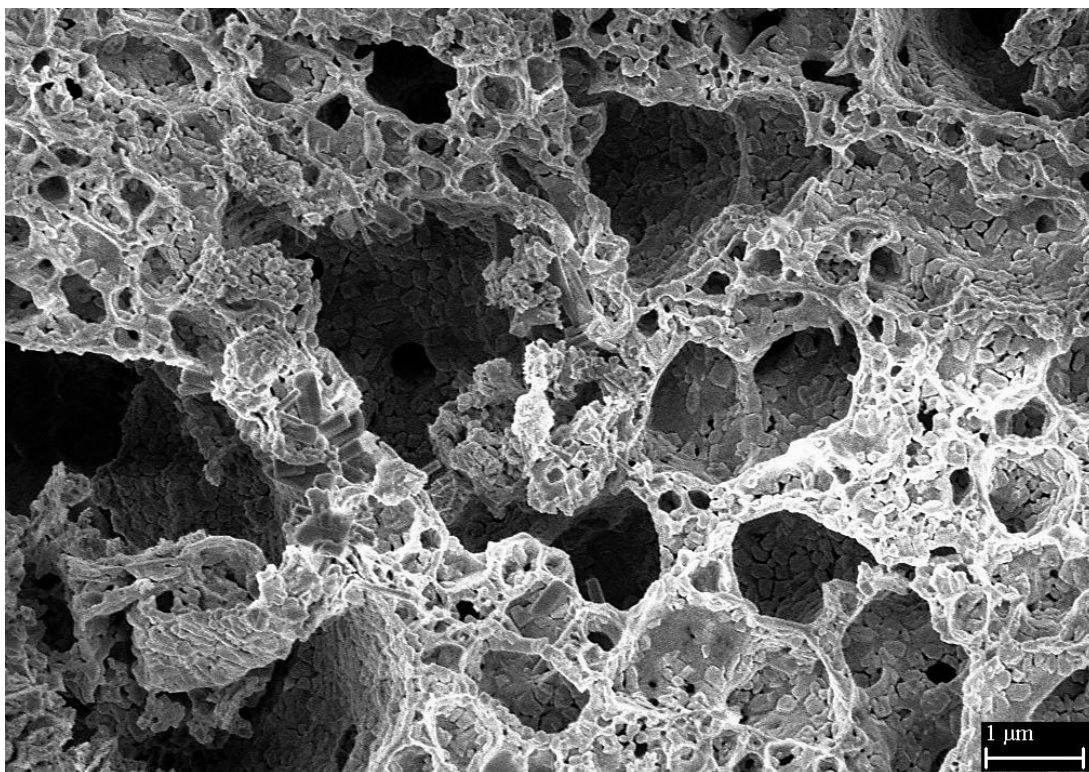
Oxid ceričitý vytvořený pomocí mandarinkového extraktu vytvořil velmi porézní strukturu, podobně jako oxid ceričitý po pálení s glycinem. I zde byla pozorována povrchová krusta a celkově velké aglomeráty. Na lomu částic je patrná již zmiňovaná porézní struktura. Stěny mezi póry jsou tlusté v řádu desítek nanometrů. Materiál má určitý potenciál pro namletí a podrcení struktur na nanomlýnku. Tento další postup by mohl rozbít větší aglomeráty a funkční povrch v podobě pórů by již nebyl tolik zakrýván krustou.





*Obrázek 31: Velmi porézní struktura oxidu ceričitého z mandarinkového extraktu. Na snímku je vidět i povrchová spečená krusta.*

Částice oxidu železitého vytvořené z dusičnanu železitého v mandarinkovém roztoku mají ve slucích porézní strukturu. Aglomeráty tvoří částice s velikostí přibližně od 75 do 150 nm. Mezi jednotlivými částicemi se často vyskytují mezery, které by mohly značit, že částice u sebe nedrží velmi pevně a je zde tedy potenciál k rozpadnutí velkých struktur až na jednotlivé nanočástice. Při větším zvětšení vzorku je možné pozorovat velmi jemné nanočástice s velikostí přibližně pod 10 nm, které tvoří menší aglomeráty rozptýlené po okolí.

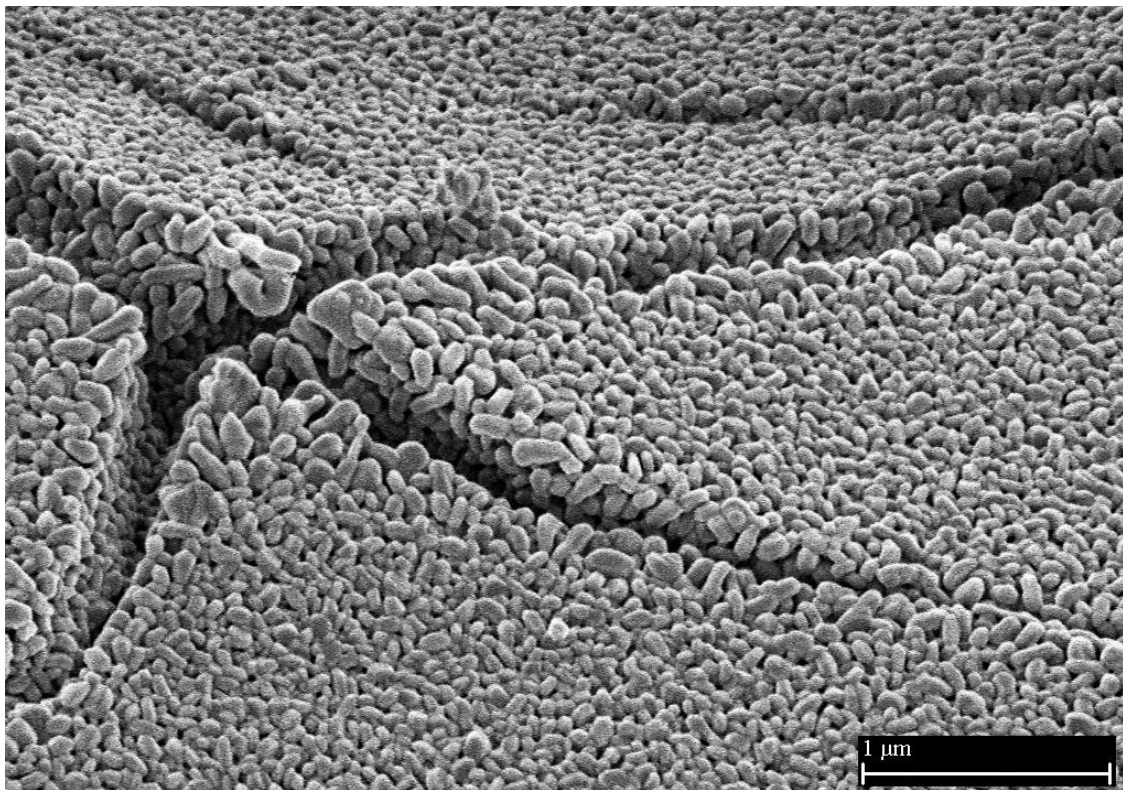


*Obrázek 32: Oxid železitý připravený v mandarinkovém extraktu.*

Výsledek přípravy oxidu ceričitého v cibulovém extraktu byl poněkud zvláštního rázu. Část povrchu částic se jeví jako porézní a část jako hladký povrch bez pórů. Tyto 2 části se různě prolínají v různém poměru zastoupení. Možnou příčinou střídání těchto fází může být částečná degradace povrchové spečené vrstvy, po které se odkryjí póry.

Zajímavý výsledek přinesla syntéza oxidu železitého v cibulovém extraktu. Vznikly poměrně dobře homogenní částice s velikostí okolo 100 nm. Nanočástice byly také ve formě aglomerátů, ovšem přes tyto aglomeráty se táhly různé praskliny, které dávají možnost rozpadu na menší částice. Jednotlivé nanočástice jsou tvarově dobře definované a nejsou spečené dohromady. Velmi snadno lze rozpoznat hranu zrn.





Obrázek 33: Nanočástice oxidu železitého, které vznikly syntézou v cibulovém extraktu.

Syntézou částic pomocí škrobu vznikly aglomeráty nanočástic o velikostech 20-70 nm. Tyto částice jsou na některých částicích patrné jen na lomu, protože povrch opět tvoří krusta spečených částic. Je zajímavé, že velká část i větších částic je složená výhradně z nanočástic bez jakékoliv povrchové krusty. Vznik nanočástic lze vysvětlit komplexací  $Ce^{3+}$  na hydroxylových skupinách škrobu. Při pálení dochází k oxidaci na čtyřmocný cer a vzniku nanočástic oxidu ceričitého.

Použití škrobu pro přípravu oxidu železitého přineslo zajímavý výsledek ohledně velikosti výsledných částic. Byly pozorovány částice o velikosti kolem 150 nm, které tvořily aglomeráty, ovšem jednotlivá zrna byla dobře rozlišitelná. Druhým typem částic byly jemné nanočástice o rozměru přibližně 15 – 20 nm, které tvořily různé velké aglomeráty.

Při použití vaječného bílku vznikly aglomeráty z velmi homogenních nanočástic o velikosti kolem 20 nm. Za tuto homogenitu je pravděpodobně zodpovědný albumin, jakožto hlavní složka vaječného bílku a jeho možná schopnost ceritý iont velmi dobře uzavřít a blokovat tak další růst částice. Ve vzorku nebyla nalezena žádná povrchová krusta.

Oxid železitý, který byl připravený ve vaječném bílku, vytvořil hned několik zajímavých struktur. Ve vzorku byly nalezeny jehličky o délce stovek nanometrů a šířce desítek nanometrů. Dalšími částicemi jsou nanočástice o rozměrech od přibližně 12 nm do 70 nm. Dalším významným útvarem jsou částice v rozměrech stovek nanometrů, které vypadají jako zvětšené jemnější částice. Poslední zajímavostí jsou krystalické hexagonální útvary. Možný důvod vzniku takto rozličné palety částic může být různá schopnost komplexace  $Fe^{3+}$  složkami vaječného bílku a tím založení různých krystal-

vých center. Tato centra se během pálení také mohou rozpadat v různý čas, což přispívá k diverzitě výsledných částic.

Experimenty prokázaly dobrou účinnost zelené syntézy při tvorbě nanočástic oxidu ceričitého i oxidu železnatého. Výsledné nanočástice jsou poměrně dobře homogenní. Například metodou s vaječným bílkem vznikly velmi jemné a velmi homogenní nanočástice oxidu ceričitého, což se ovšem rozhodně nedá říci o oxidu železnatém. Při použití mandarinkového extraktu vzniká porézní materiál, který by mohl mít zajímavou plochu funkčního povrchu. Oxid ceričitý vytvořil podstatně jemnější materiál, takže by měl mít větší funkční povrch než oxid železitý. Nevýhodou metody je aglomerace částic do poměrně velkých shluků. Výhodou je naprosto minimální finanční náročnost pro přípravu extraktů. Jedná se často o odpadní materiál (mandarinková kůra, cibulové slupky) či běžně dostupné suroviny (čaj, bramborový škrob, vaječný bílek). Vysvětlení, proč metody fungují, je téma na další závěrečnou práci, ovšem je domněnka, že komplexace v extraktech probíhá na quercetinu a polyfenolových látkách, které extrakty obsahují. Nejen v mandarinkovém extraktu zřejmě hrají roli i škrobovité látky, protože i v čistém škrobu je možné vyrobit nanočástice, jak bylo prokázáno v experimentu. Častým rozdílem mezi částicemi oxidu ceričitého a železitého byla povrchová krusta, která se u oxidu železitého prakticky nevyskytovala. Dalším rozdílem byla tvorba hexagonálních krystalických částic u oxidu železitého.

## 4.5 Elektrospinning

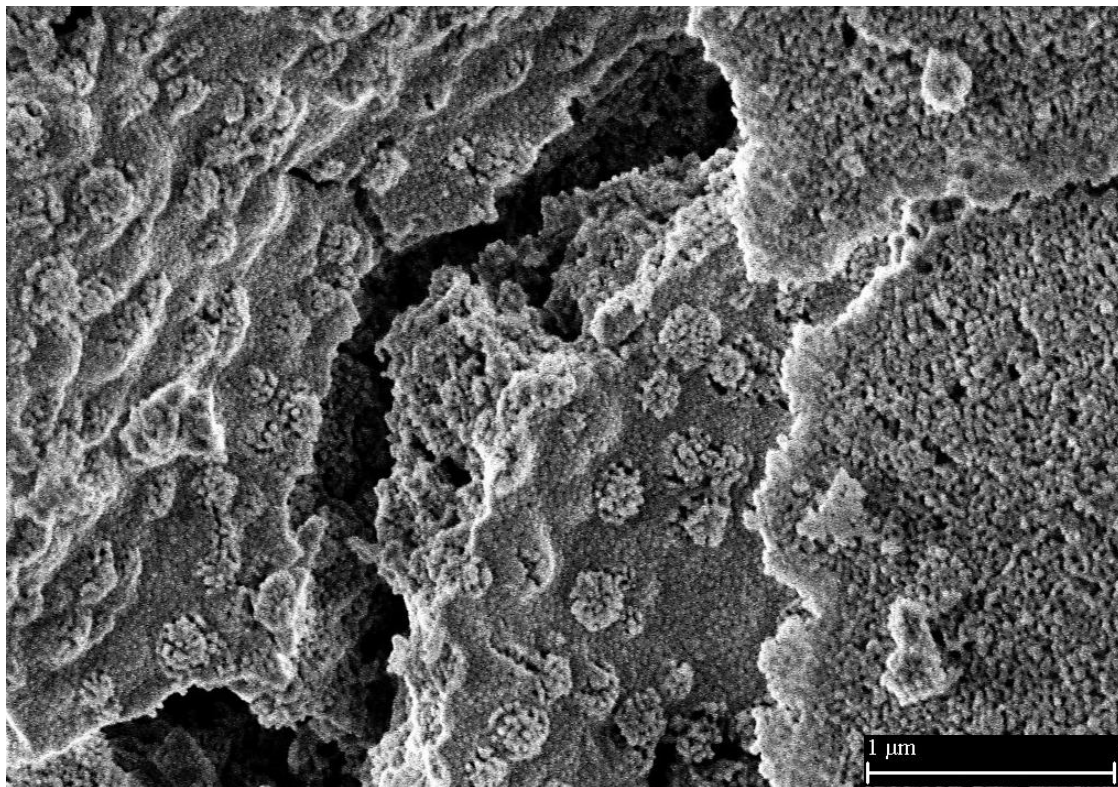
Vlákna PVA s čajem a dusičnanem ceričitým připravená na nanospideru byla charakterizována na rastrovacím elektronovém mikroskopu Tescan na FT TUL. Výsledná vlákna měla průměr okolo 300 nm a po vypálení bylo na rastrovacím elektronovém mikroskopu zjištěno, že vzniklý oxid ceričitý aglomeruje méně než vzorky připravené metodou samovznícení či zelenou syntézou. Výsledné částice měly velikost od přibližně 15 do 30 nm.

Po pálení dusičnanu ceritého s glycinem v PVA vznikla velmi zajímavá struktura oxidu ceričitého. Ve vzorku se hojně vyskytovaly aglomerované nanočástice o rozměrech přibližně 20 – 50 nm. Zajímavý je ovšem výskyt jehliček po celém vzorku. Mohlo by se jednat o výsledek jiného procesu růstu částic, kdy je blokován růst do šířky, proto částice rostou do délky. Šířka částic je v řádu stovek nanometrů, jejich délka i v řádu jednotek mikrometrů.

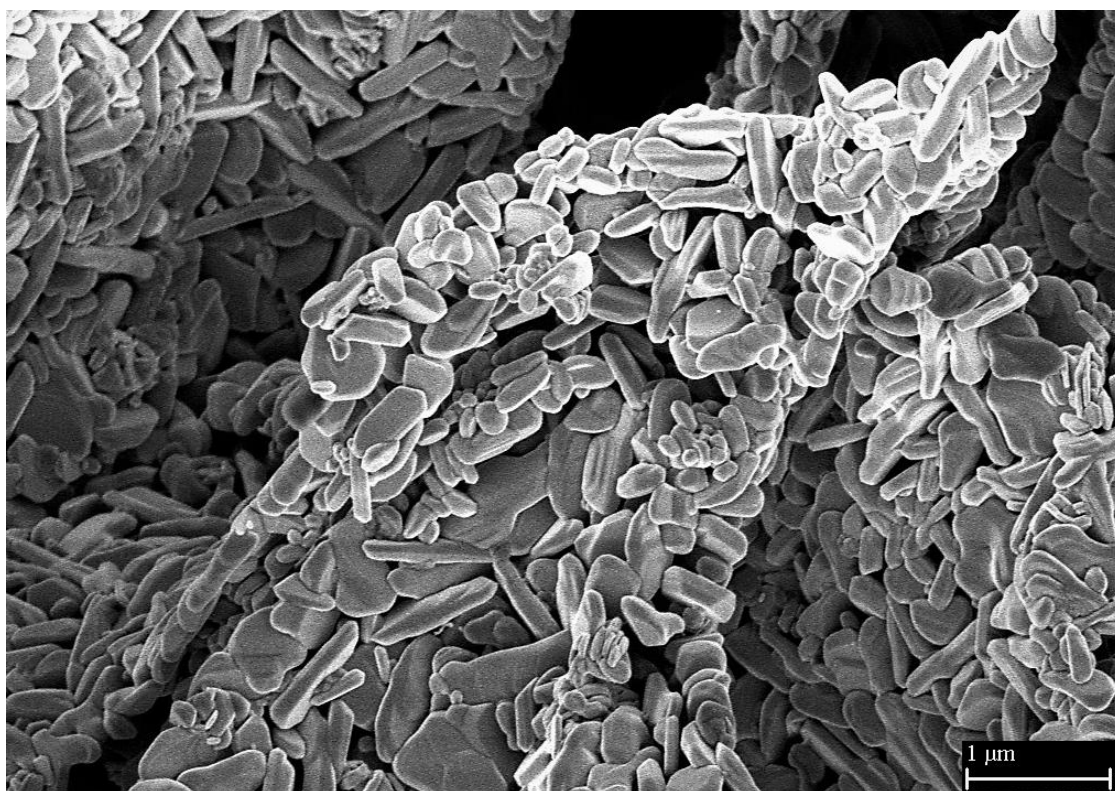
Dalším charakterizovaným vzorkem byl oxid ceričitý, který vznikl pálením PVA s dusičnanem ceritým a močovinou. Tento vzorek byl složen z aglomerátů částic o přibližné velikosti 40 nm. Zajímavostí je růst pŕlkulatých struktur z těchto nanočástic na povrchu vzorku. Vzhledem k výskytu podobné struktury i u metody samovznícení při použití močoviny (u vzorku byly pozorované částice porostlé menšími částicemi), může se jednat o specifický jev spojený právě s močovinou.

U vzorku vzniklým díky pálení dusičnanu železitého a močoviny v PVA byly pozorovány 3 druhy částic. Prvním druhem byly částice s rozměrem cca pod 100 nm, které byly rozptýlené po celém povrchu vzorku. Dalším druhem byly jehličky dosahující velikosti do 1 mikrometru na délku a na šířku řádově stovek nanometrů. Ty tvořily

velmi kompaktní strukturu s hexagonálními částicemi o průměrné velikosti okolo 500 nm. Tyto 3 druhy částic tvořily aglomerované struktury s povrchovou spečenou krustou. I na této krustě byly snadno rozpoznatelné jednotlivé částice, ze kterých byla krusta tvořena.



*Obrázek 34: Zajímavá struktura nanočástic oxidu ceričitého, který vznikl spálením roztoku PVA, močoviny a dusičnanu ceritého.*

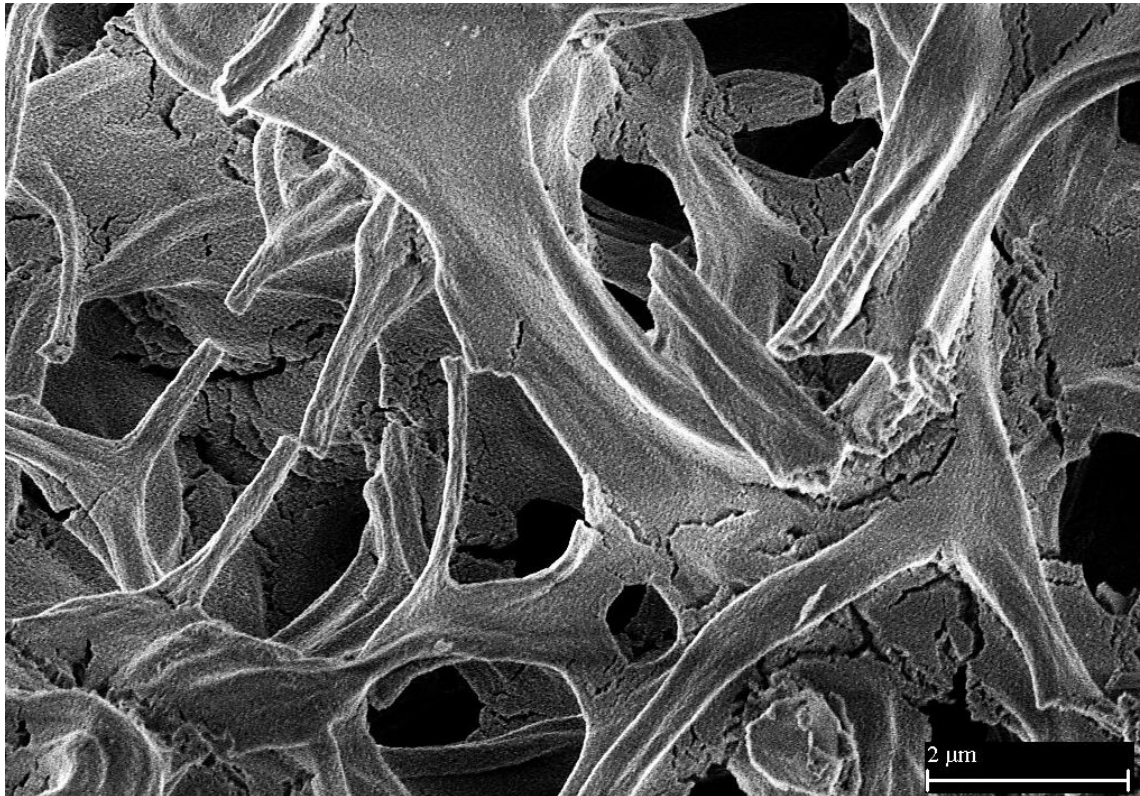


*Obrázek 35: Částice oxidu železitého, které vznikly spálením roztoku PVA, močoviny a dusičnanu železitého*

Vlákna PVB tvoří vlákna s větším průměrem než PVA. Jedná se přibližně o 2x tlustší vlákna. Po spálení vláken připravených na nanospideru vznikla struktura keramických vláken z oxidu ceričitého. Tato vlákna aglomerují a nevyskytují se jednotlivě. Při detailním přiblížení je možné rozeznat extrémně jemné nanočástice, ze kterých jsou keramická vlákna tvořena. Na použitém rastrovacím elektronovém mikroskopu není možné velikost částic spolehlivě změřit.

Pro vlákna PVB zvlákněná na AC elektrosponingu také platí, že po vypálení tvoří aglomerovaná vlákna oxidu ceričitého. Opět jsou vlákna tvořena velmi jemnými nanočásticemi, které nebylo možné změřit.





Obrázek 36: Oxid ceričitý, který drží původní vlákennou strukturu.

Použití elektrospinnu pro přípravu vláken oxidu ceričitého přináší jisté výhody. Jednou z nich je možná kontrola průměru polymerních vláken a tím i výsledných keramických vláken oxidu ceričitého. To je možno demonstrovat na příkladu PVA a PVB, kdy vlákna PVA jsou podstatně tenčí, než vlákna PVB. Další možností je ponechání nevypálených vláken pro další experimentální použití. Nevýhodou je náročnost příprav roztoků, kdy je třeba přijít na správné složení. Podstatný je poměr mezi polymerem a anorganickou složkou, stejně tak je důležité zředění roztoků. Další nevýhodou je již samotná potřeba zvláknovací aparatury. Dalším negativním aspektem je nižší produktivita nanočástic v porovnání s výše zmíněnými metodami pálení. Metoda zvláknování má zcela jistě ohromný potenciál pro další studia a přípravy kontrolovatelných vláken dopovaných anorganickou složkou.

#### **4.6 Využití úspěšného experimentu pro řadu vzácných zemin**

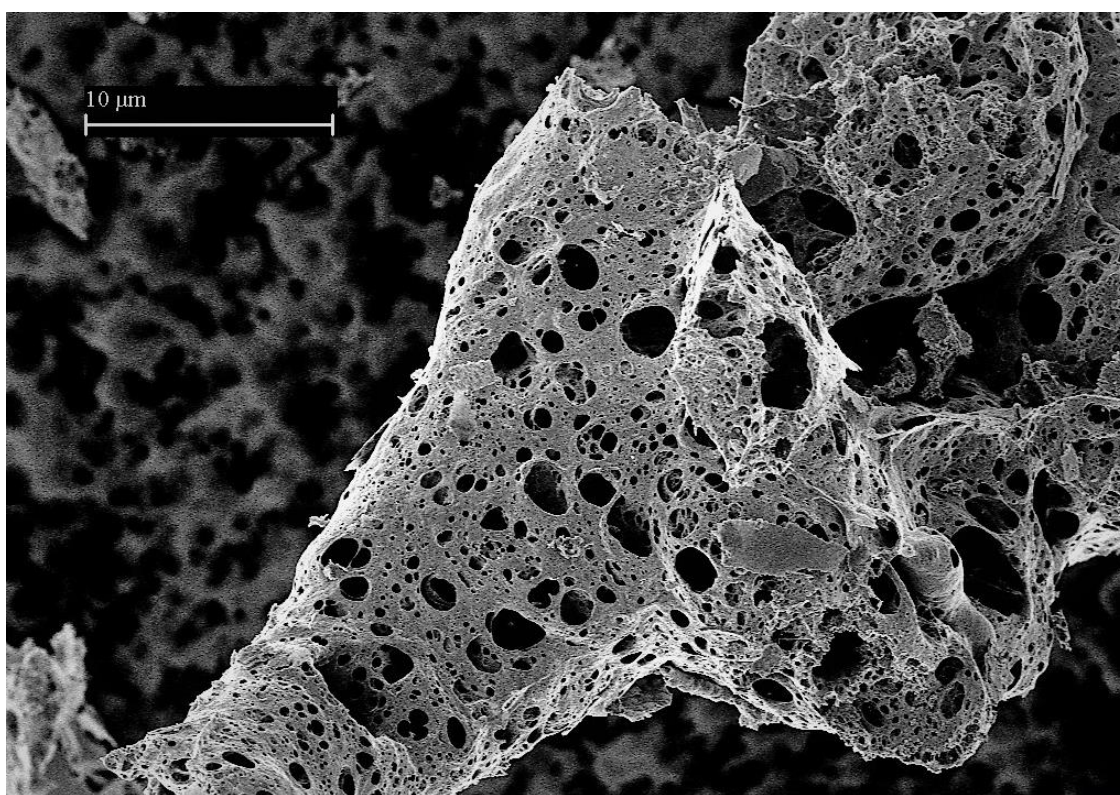
Dle předchozích výsledků byl zopakován experiment metody samovznícení pomocí glycinu. Částice vytvořené touto metodou měly velmi porézní strukturu, která svým funkčním povrchem má potenciál v dalším výzkumu, například k pohlcování ionizujícího záření, ve kterém oxidy lanthanoidů excelují.

Oxid lanthanitý vytvořil dle očekávání porézní strukturu. Vzorek byl poměrně hodně aglomerovaný a jednotlivé póry měly velmi různorodou velikost. Je možné nalézt jemné póry ve velikostech desítek nanometrů. Vyskytuje se ovšem i poměrně velké

množství pórů větších s velikostí stovek nanometrů. Stěny mezi póry jsou tvořeny spečenými částicemi.

Oxid ceričitý opět vytvořil porézní strukturu, stejně jako v prvním experimentu. V tomto případě ovšem byla struktura celkově robustnější, ne tolik jemná. Stále se ovšem jedná o poměrně slušně porézní materiál. Po pálení při 650 °C měl i tento porézní oxid ceričitý nažloutlou barvu.

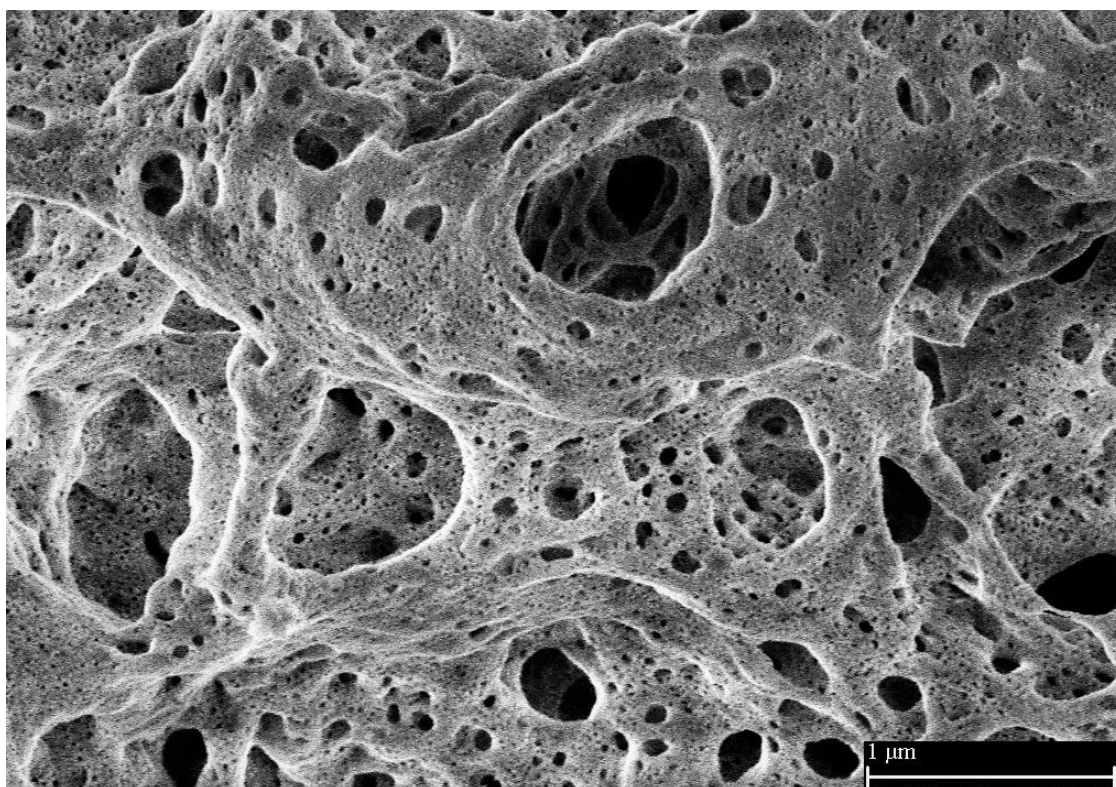
Oxid praseodymito – praseodymičitý byl reakcí s glycinem vytvářen do velmi porézní struktury. Na první pohled jsou zřejmé póry větší, řádově v rozměru stovek nanometrů. Při větším přiblížení byly zpozorovány velmi jemné póry s průměry okolo 15 nanometrů. Tyto póry se vyskytují všude na stěnách, které oddělují póry větších rozměrů. Funkční povrch takto pórovitého materiálu je nadějně velký a má tak velký potenciál pro další výzkum těchto částic.



*Obrázek 37: Porézní struktura oxidu praseodymito - praseodymičitého*

Částice oxidu neodymitého byly velmi porézní. Podobaly se struktuře oxidu praseodymito – praseodymičitého. Byly zde pozorovány velmi jemné póry, které se vyskytovaly všude na povrchu vzorku. Celková velikost aglomerovaných částic byla poměrně velká, bylo by tedy vhodné částice při pokračování výzkumu pomlít.





Obrázek 38: Porézní struktura oxidu neodymitého

Oxid gadolinitý vytvořil velké spečené částice, které byly pouze slabě porézní. Pórovitost v porovnání s předešlými materiály byla velmi nízká. Nebyly pozorovány ani jemné částice.

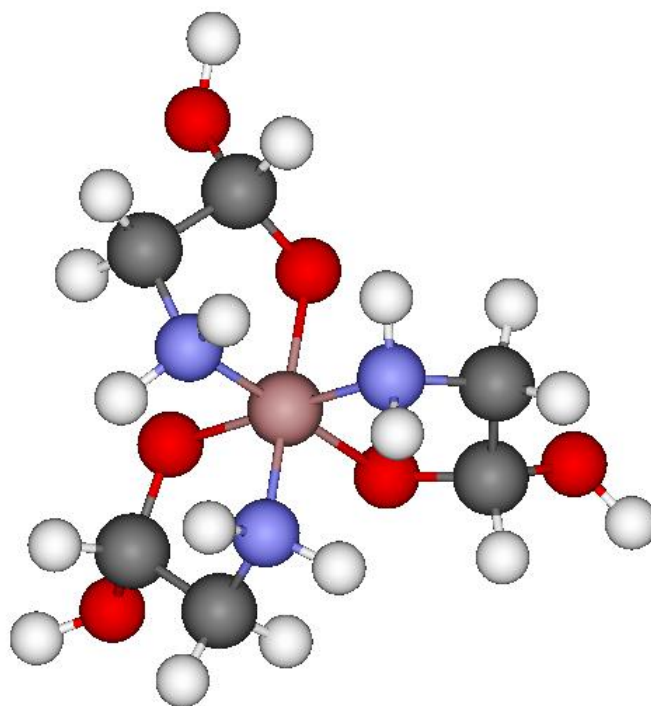
Bylo prokázáno, že metodou samovznícení, kdy jako palivo je použit glycin, se poměrně stabilně dosáhne pórovité struktury. Tato struktura pravděpodobně vzniká při průchodu unikajících plynů přes částice, které jsou tím načechrány. Zcela jistě je v této metodě prostor pro další experimenty, kdy by se dal zkoumat vliv množství glycinu na výsledné částice. Další potenciální výzkum by se mohl zabývat vlivem teplot na strukturu oxidů.

#### 4.7 Vysvětlení chemizmu vzniku nanočástic

Příprava nanočástic metodami sol-gel, self - combustion i „green synthesis“ vychází z podobného chemizmu. Kationty kovů vytvářejí díky možnosti koordinační vazby komplexní ionty, v nichž jsou obklopeny molekulami reakčních činidel a odděleny od sebe do větších vzdáleností, aby při teplotním rozkladu mohly iniciovat tvorbu většího počtu zárodků budoucích nanokrystalů. Výsledné částice potom dosahují menších rozměrů a při dobré homogenizaci výchozích směsí i poměrně jednotnou velikost. Činidla použitá v experimentech (glykol, glycin, kyselina citronová, močovina, ale i škrob, flavonoidní barviva z rostlinných extraktů, PVA, vaječný bílek) mohou vytvářet chelátovou vazbu s kationty přechodných kovů. U všech činidel je vzdálenost hydroxylových, aminových či oxo-skupin v hodnotách, které umožňují poměrně pevné

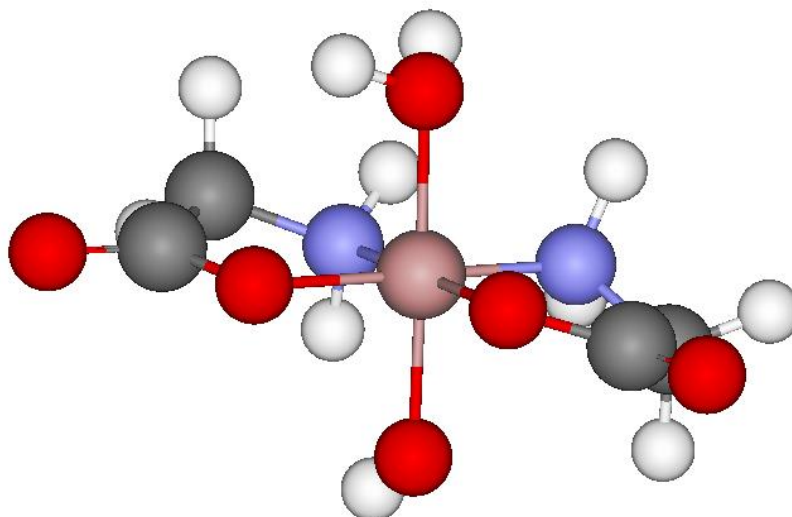
komplexy s kationty přechodných kovů v řadě Ti – Zn. Pro kationty vzácných zemin tato vzdálenost umožňuje tvorbu komplexů s nižší stabilitou. Podle Greenwooda [41] vytvářejí vzácné zeminy komplexy s cca o 10 řádů nižší konstantou stability než kationty první řady přechodných kovů. V řadě vzácných zemin se poloměr kationtů mírně zmenšuje se zvyšujícím se atomovým číslem. Pro dokonalou izolaci kationtů je třeba použít nadstechiomrické množství komplexačního činidla.

Pro ilustraci je uveden obrázek možných vznikajících komplexů. Existence komplexů těchto typů byla popsána řadou autorů např. Riversem [39] nebo Leopoldinim [40], Darroudim [16], Zinatloo-Ajabshirem [21] či Yuvakkumarem [22]. V modelech je růžově zobrazen obecný trojmocný kovový kationt, červeně je zobrazen kyslík, modře dusík, bíle vodík a tmavě šedě uhlík. Tyto modely byly vytvořeny v ACDLabs ChemSketch 12.0, optimalizovány na nejnižší energii molekulární mechanikou CHARMM (Chemistry Harvard Molecular Mechanics) a nakonec převedeny do ViewerLite 5.0 a uloženy jako .png soubory.



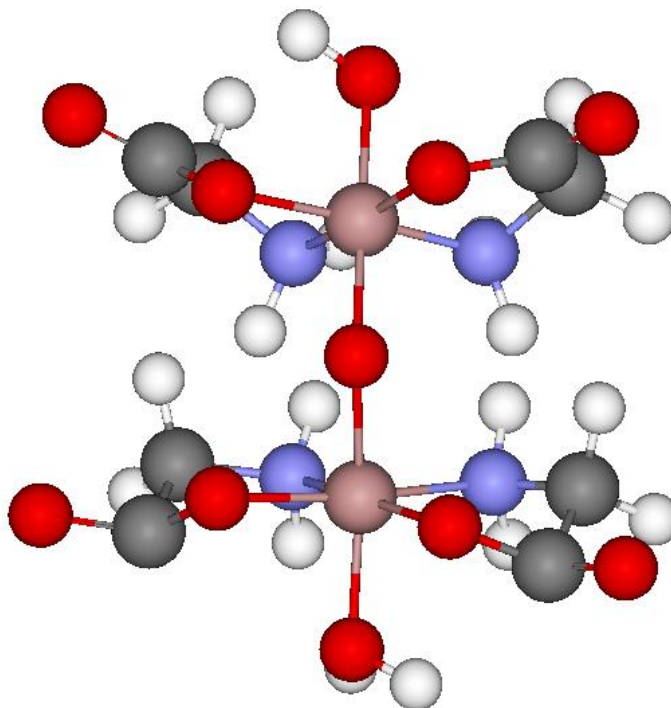
Obrázek 39: chelátový komplex glycinu s trojmocným kationtem

Pokud je v reakční směsi nadbytek komplexující látky, může být kationt obklopen takovým způsobem, že jen obtížně ke spojování krystalizačních zárodků dojde až při teplotě rozkladu komplexu.



*Obrázek 40: komplex trojmocného kationtu s glycinem a vodou*

Pokud ve vodném roztoku reakční směsi nedokáže komplexující látka dokonale obklopit centrální kationt, jsou v komplexu vázány i molekuly vody a ty se mohou uvolňovat při nižší teplotě, než se rozkládá chelátová vazba. Tím může dojít ke spojování kationtů do řad a krystalizační zárodky mohou již při nižší teplotě narůstat do formy jehel nebo hranolků.



*Obrázek 41: Spojení dvou komplexů kyslíkovým můstkem*

Tyto modely jsou sice velmi zjednodušené, odpovídají ale některým pozorovaným jevům při experimentech syntézy nanočástic. Komplikace mohou nastat také při zásaditém pH reakční směsi, kdy může docházet k částečné hydrolýze iontů a tvorbě oxo- či hydroxo- komplexů, které mohou zajistit nárůst krystalizačních zárodků při nižších teplotách. Toto vysvětlení odpovídá tvorbě hranolků či jehliček při syntéze nanočástic oxidu železitého ve vaječném bílku, kde původní pH je vyšší než 7,5. Nejvýhodnější syntézy pro stejnoměrné malé nanočástice vyžadují tedy kyselé prostředí (kyselina citronová, glycin).

## 5 Závěr

Cílem práce bylo udělat průzkum možných metod přípravy nanočástic v podmínkách laboratoři KCH FP TUL. Při výběru metod byl kladen důraz na použití poměrně levných reaktantů, protože již samotná cena prekurzorů oxidů vzácných zemin je poměrně vysoká. Například firma Sigma – Aldrich nabízí oxidy lantanoidů, které byly použity v této práci, za ceny uvedené v tabulce. Jedná se o oxid gadolinitý, oxid praseodymito – praseodymitý, oxid neodymitý a oxid lanthanitý v čistotě 99,9 % a oxid ceritý v čistotě 99,99 %. Vybrané vzorky nemají rozměr nano!

Oxid	Cena v Kč
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 062/100 g
CeO <sub>2</sub>	1 447/100 g
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3 550/50 g
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 575/100 g
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5926/100 g

Tabulka 1: Ceny oxidů od společnosti Sigma - Aldrich

Neduhem metod je tvorba poměrně velkých aglomerátů. Tyto aglomeráty jsou ovšem tvořeny většinou z homogenních nanočástic s rozměrem pod 100 nm. Pro další zjemnění oxidických prášků je vhodné je pomlít na nanomlýnku. Praskliny na aglomerátech značí, že je možný jejich rozpad na jemnější částice. Rozemletím se zvětší i aktivní povrch oxidů, což je pozitivní pro jejich další využití. Celkovou výhodou metody precipitace, metody sol-gel a zelených syntéz je velmi vysoký výtěžek. Ztráty nastávají pouze manipulací s prášky. Dalším pozitivním faktorem je čistota vzniklých částic. Díky žíhání při teplotě 650 °C je veškerý použitý organický materiál spálen a z reakce odchází jako oxid uhličitý či jako oxidy dusíku. Je zajímavé, že různé experimenty dávají různě barevné prášky stejného oxidu, jak je možné vidět na obrázku. Otevírá se zde velký prostor pro další práce, které by se mohly zabývat různými poměry navážek dusičnanů a dalších reaktantů, popř. různými dobami pálení a náběhů na teploty.

Metody elektrospinningu jsou zajímavé možností regulovat tloušťku vláken při různých koncentracích polymeru. Velkou výhodou je možnost aplikace polymerních vláken, které jsou dopované anorganickou složkou, přímo jako ochranné textilie. Například v diplomové práci Ing. Stanislava Nevyhoštěného [38] je prokázáno dobré stínění oxidů lantanoidů proti ionizujícímu záření. To dává potenciál pro tvorbu multifunkčních ochranných obleků. Pokud budou vlákna spálena, vzniknou zajímavé struktury, které mají tvar vláken složených pouze z čistých oxidů. Právě tímto způsobem lze kontrolovat výslednou velikost částic. Nevýhodou metody je malá výtěžnost po pálení vláken. Zcela jistě má tato metoda potenciál pro další obsáhlé zkoumání vhodného poměru polymeru a anorganické složky pro lepší výtěžnost. Další možností je experimentovat s jinými polymery, které mohou mít lepší výsledky.

Můžeme prohlásit, že práce splnila své cíle, protože se potvrdilo, že skutečně lze efektivně připravit nanočástice pomocí výše zmíněných metod. Zjištění, že lze na-

nočástice oxidů lanthanoidů připravit i v rostlinných extraktech, také otevírá pole pro další zajímavý výzkum.



## 6 Seznam literatury

- [1] EHRAMPOUSH, Mohammad Hassan, Mohammad MIRIA, Mohammad Hossien SALMANI a Amir Hossein MAHVI, 2015. Cadmium removal from aqueous solution by green synthesis iron oxide nanoparticles with tangerine peel extract. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* [online]. 16. 12., **13**, 84. ISSN 2052-336X. Dostupné z: doi:10.1186/s40201-015-0237-4
- [2] LI, Yongli, Chunxia ZHU a Jinqing KAN, 2015. Preparation and Characteristics of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Polyaniline-Curcumin Composites. *Metals* [online]. 17. 12., **5**(4), 2401–2412. ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met5042401
- [3] DAVAR, Fatemeh, Hassan HADADZADEH a Tahereh Sadat ALAEDINI, 2016. Single-phase hematite nanoparticles: Non-alkoxide sol-gel based preparation, modification and characterization. *Ceramics International* [online]. 12., **42**(16), 19336–19342. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2016.09.104
- [4] CHEN, Lingyun, Zhen LIN, Chenglan ZHAO, Yiyang ZHENG, Yang ZHOU a Hui PENG, 2011. Direct synthesis and characterization of mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> through pyrolysis of ferric nitrate-ethylene glycol gel. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 1., **509**(1), L1–L5. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2010.08.130
- [5] JIN, Zhengjuan, Ming ZHONG, Fangping WANG, Yongyong DONG, Ziqiang LEI, Qizhao WANG a Bitao SU, 2017. Enhanced magnetic and electrochemical properties of one-step synthesized PANI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanomaterial by a novel green solvothermal method. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 25. 2., **695**, 1807–1812. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2016.11.012
- [6] MARUTHUPANDY, Muthuchamy, Yong ZUO, Jing-Shuai CHEN, Ji-Ming SONG, He-Lin NIU, Chang-Jie MAO, Sheng-Yi ZHANG a Yu-Hua SHEN, 2017. Synthesis of metal oxide nanoparticles (CuO and ZnO NPs) via biological template and their optical sensor applications. *Applied Surface Science* [online]. 1. 3., **397**, 167–174. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.118
- [7] PRASAD, Kollur Shiva, Alakananda PATRA, Govindaraju SHRUTHI a Shivamallu CHANDAN, 2017. Aqueous Extract of Saraca indica Leaves in the Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles: Finding a Way towards Going Green. *Journal of Nanotechnology* [online]. 22. 2., **2017**, e7502610. ISSN 1687-9503. Dostupné z: doi:10.1155/2017/7502610
- [8] SUTRADHAR, Prasanta, Mitali SAHA a Debasish MAITI, 2014. Microwave synthesis of copper oxide nanoparticles using tea leaf and coffee powder extracts and its antibacterial activity. *Journal of Nanostructure in Chemistry* [online]. 1. 3., **4**(1), 86. ISSN 2008-9244, 2193-8865. Dostupné z: doi:10.1007/s40097-014-0086-1
- [9] ABOUD, Y., T. SAFFAJ, A. CHAGRAOUI, A. EL BOUARI, K. BROUZI, O. TANANE a B. IHSSANE, 2014. Biosynthesis, characterization and antimicrobial activity of copper oxide nanoparticles (CONPs) produced using brown alga extract (Bifur-

caria bifurcata). *Applied Nanoscience* [online]. 1. 6., **4**(5), 571–576. ISSN 2190-5509, 2190-5517. Dostupné z: doi:10.1007/s13204-013-0233-x

[10] DAKHLAOUI, Amel, Mouna JENDOUBI, Leila Samia SMIRI, Andrei KANAIEV a Nouredine JOUINI, 2009. Synthesis, characterization and optical properties of ZnO nanoparticles with controlled size and morphology. *Journal of Crystal Growth* [online]. 8., **311**(16), 3989–3996. ISSN 00220248. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.06.028

[11] CHIENG, Buong Woei a Yuet Ying LOO, 2012. Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method. *Materials Letters* [online]. 4., **73**, 78–82. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2012.01.004

[12] NITHIYA, P., CH. Shilpa CHAKRA a Ch. ASHOK, 2015. Synthesis of TiO<sub>2</sub> and ZnO Nanoparticles by Facile Polyol Method for the Assessment of Possible Agents for Seed Germination. *Materials Today: Proceedings* [online]. **2**(9), 4483–4488. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2015.10.056

[13] WANG, Guirong, Yongshan ZHOU, David G. EVANS a Yanjun LIN, 2012. Preparation of Highly Dispersed Nano-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles Using Modified Carbon Black as an Agglomeration Inhibitor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 14. 11., **51**(45), 14692–14699. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie300999u

[14] ABOUDI, Mostafa, Mouslim MESSALI, Naima KADIRI, Abdelouahid BEN ALI a Emilio MORAN, 2011. Synthesis of CuO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> by the Thermal-Decomposition of Oxalates Precursors Using a New Method. *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry* [online]. **41**(6), 683–688. ISSN 1553-3174. Dostupné z: doi:10.1080/15533174.2011.568461

[15] MURUGAN, A. V., S. C. NAVALE a V. RAVI, 2006. Synthesis of nanocrystalline La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder at 100 degrees C. *Materials Letters* [online]. 3., **60**(6), 848–849. ISSN 0167-577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2005.10.030

[16] DARROUDI, Majid, Mina SARANI, Reza KAZEMI OSKUEE, Ali KHORSAND ZAK, Hasan Ali HOSSEINI a Leila GHOLAMI, 2014. Green synthesis and evaluation of metabolic activity of starch mediated nanoceria. *Ceramics International* [online]. 1., **40**(1), 2041–2045. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2013.07.116

[17] KHADSE, V. R., Sharada THAKUR, K. R. PATIL a Pradip PATIL, 2014. Humidity-sensing studies of cerium oxide nanoparticles synthesized by non-isothermal precipitation. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 11., **203**, 229–238. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2014.06.107

[18] KARGAR, Hadi, Hamed GHAZAVI a Majid DARROUDI, 2015. Size-controlled and bio-directed synthesis of ceria nanopowders and their in vitro cytotoxicity effects. *Ceramics International* [online]. 4., **41**(3), 4123–4128. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2014.11.108

[19] JIAO, Xue, Hongjie SONG, Huihui ZHAO, Wei BAI, Lichun ZHANG a Yi LV, 2012. Well-redispersed ceria nanoparticles: Promising peroxidase mimetics for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

and glucose detection. *Analytical Methods* [online]. 10., **4**(10), 3261–3267. ISSN 1759-9660. Dostupné z: doi:10.1039/c2ay25511a

[20] QUIEVRYN, Caroline, Samuel BERNARD a Philippe MIELE, 2014. Polyol-based Synthesis of Praseodymium Oxide Nanoparticles. *Nanomaterials and Nanotechnology* [online]. 1. ISSN 1847-9804. Dostupné z: doi:10.5772/58458

[21] ZINATLOO-AJABSHIR, Sahar a Masoud SALAVATI-NIASARI, 2015. Preparation and characterization of nanocrystalline praseodymium oxide via a simple precipitation approach. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* [online]. 8., **26**(8), 5812–5821. ISSN 0957-4522. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-015-3141-x

[22] YUVAKKUMAR, R. a S. I. HONG, 2015. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: novel synthesis and characterization. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 2., **73**(2), 511–517. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-015-3629-0

[23] LIQIN, Qin, Wang KAITUO, Wu XUEHANG, Wu WENWEI, Liao SEN a Li GENGMING, 2014. Nanocrystalline Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Preparation, phase evolution, and kinetics of thermal decomposition of precursor. *Ceramics International* [online]. 3., **40**(2), 3003–3009. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2013.10.007

[24] SINGH, Supriya, Pratibha SRIVASTAVA, Inder Pal Singh KAPOOR a Gurdip SINGH, 2013. Preparation, characterization, and catalytic activity of rare earth metal oxide nanoparticles Part 84. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2., **111**(2), 1073–1082. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-012-2538-5

[25] DHANANJAYA, N., H. NAGABHUSHANA, B.M. NAGABHUSHANA, B. RUDRASWAMY, S.C. SHARMA, D.V. SUNITHA, C. SHIVAKUMARA a R.P.S. CHAKRADHAR, 2012. Effect of different fuels on structural, thermo and photoluminescent properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [online]. 10., **96**, 532–540. ISSN 13861425. Dostupné z: doi:10.1016/j.saa.2012.04.067

[26] XING, Guangjian, Qiyu GUO, Qingjun LIU, Yongliang LI, Yi WANG, Zhenglong WU a Guangming WU, 2014. Highly uniform Gd(OH)(<sub>3</sub>) and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> hexagram-like microcrystals: glucose-assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism and luminescence property. *Ceramics International* [online]. 6., **40**(5), 6569–6577. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2013.11.110

[27] SHIRI, Hamid Mohammad a Ali EHSANI, 2016. A Novel and Facile Route for the Electrosynthesis of Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles and Its Nanocomposite with p-Type Conductive Polymer: Characterisation and Electrochemical Performance. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* [online]. 15. 10., **89**(10), 1201–1206. ISSN 0009-2673. Dostupné z: doi:10.1246/bcsj.20160082

[28] JEONG, Jinhoo, Nayon KIM, Myeong-Geun KIM a Woong KIM, 2016. Generic Synthetic Route to Monodisperse Sub-10 nm Lanthanide Oxide Nanodisks: A Modified Digestive Ripening Process. *Chemistry of Materials* [online]. 12. 1., **28**(1), 172–179. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.5b03616

- [29] HOSSEINI, Seyed Ali a Ramin SAEEDI, 2017. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ag<sub>2</sub>O-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano Photocatalysts. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* [online]. **12**(1), 96–105. ISSN 1978-2993. Dostupné z: doi:10.9767/bcrec.12.1.623.96-105
- [30] OUDGHIRI-HASSANI, Hicham, Souad RAKASS, Fahd T. AL WADAANI, Khalaf J. AL-GHAMDI, Ahmed OMER, Mouslim MESSALI a Mostafa ABBOUDI, 2015. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Taibah University for Science* [online]. 10., **9**(4), 508–512. ISSN 1658-3655. Dostupné z: doi:10.1016/j.jtusci.2015.01.009
- [31] CABRAL-ROMERO, Claudio, Rene HERNANDEZ-DELGADILLO, VELASCO-ARIAS, MARTINEZ-SANMIGUEL, David DIAZ, ZUMETA-DUBÉ a NIÑO-AREVALO, 2013. Bismuth oxide aqueous colloidal nanoparticles inhibit *Candida albicans* growth and biofilm formation. *International Journal of Nanomedicine* [online]. 4., 1645. ISSN 1178-2013. Dostupné z: doi:10.2147/IJN.S38708
- [32] UNNITHAN, Afeesh Rajan, Arathyram Ramachandra Kurup SASIKALA, Yesupatham SATHISHKUMAR, Yang Soo LEE, Chan Hee PARK a Cheol Sang KIM, 2014. Nanoceria doped electrospun antibacterial composite mats for potential biomedical applications. *Ceramics International* [online]. 9., **40**(8), 12003–12012. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2014.04.038
- [33] STARBOVA, K, D NIHTIANOVA, D PETROV, N STARBOV a V LOVCHINOV, 2012. Synthesis of supported CeO<sub>2</sub> nanofibers via electrospinning. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 10. 12., **398**, 12051. ISSN 1742-6588, 1742-6596. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/398/1/012051
- [34] MENG-MENG, Li, Long YUN-ZE, Yin HONG-XING a Zhang ZHI-MING, 2011. Electrospun cerium nitrate/polymer composite fibres: synthesis, characterization and fibre-division model. *Chinese Physics B* [online]. 4., **20**(4), 48101. ISSN 1674-1056. Dostupné z: doi:10.1088/1674-1056/20/4/048101
- [35] MAHAPATRA, A., B. G. MISHRA a G. HOTA, 2013. Electrospun Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite fibers as efficient adsorbent for removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 15. 8., **258**, 116–123. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2013.04.045
- [36] LIU, Jun, Meng-Jie CHANG a Hui-Ling DU, 2016. Controllable growth of highly organized ZnO nanowires using templates of electrospun nanofibers. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* [online]. 7., **27**(7), 7124–7131. ISSN 0957-4522. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-016-4675-2

[37] SEDGHI, Roya, Mohammad Reza NABID, Mastaneh SHARIATI, Mohammad BEHBAHANI a Hamid Reza MOAZZAMI, 2016. Preparation of PAN-based Electrospun Nanofiber Webs Containing Ni-ZnO as High Performance Visible Light Photocatalyst. *Fibers and Polymers* [online]. 12., 17(12), 1969–1976. ISSN 1229-9197. Dostupné z: doi:10.1007/s12221-016-6731-1

[38] NEVYHOŠTĚNÝ, Stanislav, 2016. *Inkorporace oxidů těžkých kovů do polymerních nanovláken* [online]. B.m. [vid. 2017-04-25]. Thesis. Technická Univerzita v Liberci. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/19176>

[39] RIVERS, Joseph H., Kyler J. CARROLL, Richard A. JONES a Everett E. CARPENTER, 2010. A copper–polyol complex:  $[\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6][\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2]$ . *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* [online]. 66(3), m83–m85. ISSN 0108-2701. Dostupné z: doi:10.1107/S0108270110006311

[40] LEOPOLDINI, Monica, Nino RUSSO, Sandro CHIODO a Marirosa TOSCANO, 2006. Iron chelation by the powerful antioxidant flavonoid quercetin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 54(17), 6343–6351. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf060986h

[41] GREENWOOD, N. N. a Alan EARNSHAW, 1993. *Chemie prvků 1 + 2*. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.