

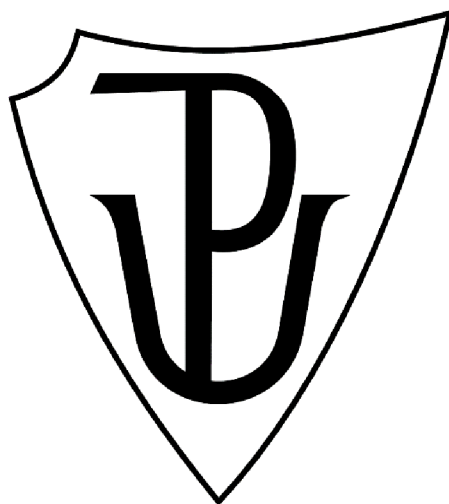
UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Foto-katalytická aktivita vybraných nanokrystalických oxidů lanthanoidů



Vypracoval: Bc. Samuel Tomko

Studijní obor: Nanotechnologie

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Mgr. Kateřina Peterek Dědková, Ph.D.

Olomouc 2022

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval/a samostatně s vyznačením všech použitých pramenů a spoluautorství. Souhlasím se zveřejněním diplomové práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve znění pozdějších předpisů. Byl/a jsem seznámen/a s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, ve znění pozdějších předpisů.

V Olomouci dne

podpis.....

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Bc. Samuel Tomko
Název práce:	Foto-katalytická aktivita vybraných nanokrystalických oxidů lanthanoidů
Typ práce:	Diplomová
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce:	doc. Ing. Mgr. Kateřina Peterek Dědková, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2022
Abstrakt:	Diplomová práce je zaměřena na syntézu vybraných oxidů lanthanoidů (Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3), pomocí glycin-nitrátového procesu s následným využitím jako katalyzátorů pro fotokatalytické experimenty rozkladu methylenové modři a cyklizaci 2-chlor- <i>N</i> -fenylanilinu. Teoretická část diplomové práce v úvodu definuje lanthanoidy a popisuje jejich základní chemické a optické vlastnosti. Dále popisuje reakční kinetiku, katalýzu, fotokatalýzu a různé metody přípravy vybraných oxidů lanthanoidů. Cílem praktické části byla syntéza vybraných oxidů lanthanoidů, jejich charakterizace dostupnými fyzikálně-chemickými metodami a následné použití ve fotokatalytických experimentech. Výsledkem práce jsou vyhodnocené fotokatalytické experimenty rozkladu methylenové modře a cyklizace 2-chlor- <i>N</i> -fenylanilinu.
Klíčová slova:	lanthanoidy, fotokatalýza, nanočástice, syntéza, cyklizace, katalytické experimenty, degradace, nanokrystaly
Počet stran:	62
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český

Bibliographical identification

Author's first name and Surname:	Bc. Samuel Tomko
Title of thesis:	Photo-catalytic activity of selected nanocrystalline lanthanides oxides
Type of thesis:	Master thesis
Department:	Department of Experimental Physics
Supervisor:	doc. Ing. Mgr. Kateřina Peterek Dědková, Ph.D.
The year of presentation:	2022
Abstract:	Master thesis is focused on the synthesis of selected lanthanide oxides (Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3) by glycine nitrate process with subsequent use as catalysts for photocatalytic experiments of methylene blue decomposition and cyclization of 2-chloro- <i>N</i> -phenylaniline. Theoretical part of the thesis defines lanthanoids and describes their basic chemical and optical properties. It also describes reaction kinetics, catalysis, photocatalysis and various methods for the preparation of selected lanthanoid oxides. The aim of the practical part was synthesis of selected lanthanoid oxides, their characterization by available physicochemical methods and their subsequent use in photocatalytic experiments. As a result of the work, photocatalytic experiments of methylene blue decomposition and 2-chloro- <i>N</i> -phenylaniline cyclization were evaluated.
Keywords:	lanthanoids, photocatalysis, nanoparticles, synthesis, cyclization, catalytic experiments, degradation, nanocrystals
Number of pages:	62
Number of appendices:	0
Language:	Czech

Poděkování:

Děkuji své vedoucí diplomové práce doc. Ing. Mgr. Kateřině Peterek Dědkové, Ph.D., za odborné vedení práce, pomoc při řešení problémů, vyhodnocování dat a vstřícný přístup. Rád bych poděkoval Ing. Mgr. Danielovi Cvejnovi, Ph.D., za pomoc při uskutečnění a vyhodnocování experimentů. Také děkuji doc. Mgr. Vítu Procházkovi, Ph.D., za XRD záznamy a Mgr. Josefu Koppovi za data z metody BET. Nakonec bych chtěl poděkovat své přítelkyni Nele Chalupníkové za psychickou podporu při dokončování diplomové práce.

Seznam použitých značek a symbolů:

(g)	Plynná forma
(l)	Kapalná forma
(s)	Pevnolátková forma
Band-gap	Zakázaný pás
bcc	Kubická prostorově centrovaná mřížka
blank	Roztok bez katalyzátoru
CYP	Cytochrom P
dhcp	Dvojitá hexagonální struktura s nejtěsnějším uspořádáním
e	Základ přirozených logaritmů
E_a	Aktivační energie reakce
EDS	Elektronově disperzní spektrometr
EDTA	Ethylendiamintetraacetát
fcc	Kubická plošně centrovaná mřížka
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GBCA	Kontrastní látky na bázi gadolinia
hcp	Hexagonální struktura s nejtěsnějším uspořádáním
HREEs	Těžké lanthanoidy
HR-TEM	Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
k	Rychlostní konstanta
LC	Kapalinová chromatografie
LD ₅₀	Označení dávky, po které uhynulo 50 ze 100 pokusných organismů
Ln	Označení lanthanoidů
ln	Přirozený logaritmus
LREEs	Lehké lanthanoidy
MB	Methylenová modř
MREEs	Střední lanthanoidy
MRI	Magnetická rezonance
n	Látkové množství
NSF	Systémová fibróza
ODH	Oxalyl-dihydrazid

PVDF	Polyvinylidenfluorid
R	Univerzální plynová konstanta
RE	Vzácné zeminy
REEs	Prvky vzácných zemin
REO	Oxid vzácných zemin
ROS	Reaktivní formy kyslíku
RTG	Rentgenová strukturní analýza
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
SET	Přenos jednoho elektronu
T	Absolutní teplota
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TLC	Tenkvrstvná chromatografie
TPR	Teplotně programovaná redukce
u	Rychlost molekuly
UV	Ultrafialové záření
UV-VIS	Ultrafialovo-viditelná spektroskopie
V	Objem
XRD	Rentgenová difrakční analýza

OBSAH

1. Úvod.....	1
2. Teoretická část	2
2.1 Úvod do chemie lanthanoidů	2
2.2 Definice lanthanoidů.....	2
2.3 Výskyt prvků vzácných zemin	4
2.4 Základní vlastosti lanthanoidů.....	5
2.5 Chemické vlastosti lanthanoidových iontů a jejich využití	6
2.6 Optické vlastosti lanthanoidových iontů	7
2.7 Toxicita lanthanoidů	7
2.8 Reakční kinetika	10
2.9 Katalýza	14
2.9.1 SET (Single Electron Transfer).....	19
2.10 Fotokatalýza	19
2.11 Katalyticky aktivní lanthanoidy	22
2.12 Příprava nanokrystalického Sm ₂ O ₃	24
2.13 Příprava nanokrystalického Gd ₂ O ₃	26
2.14 Příprava nanokrystalického Er ₂ O ₃	28
3. Praktická část	30
3.1 Použité přístroje, pomůcky a materiály	30
3.1.1 Přístroje elementární analýzy	30
3.1.2 Použité chemikálie a jejich úprava	30
3.2 Příprava katalyzátorů	31
3.2.1 Příprava gelů pro syntézu nanočástic Sm ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃ a následná syntéza nanočástic Sm ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃	31
3.3 Katalytické experimenty – rozklad MB.....	32
3.4 Syntéza 2-chlor- <i>N</i> -fenyl-anilinu	34
3.5 Cyklizace 2-chlor- <i>N</i> -fenylanilinu	35
4. Výsledky a diskuze	37
4.1 Charakterizace vybraných oxidů lanthanoidů	37
4.1.1 SEM a EDS analýza.....	37
4.1.2 Rentgenová difrakční analýza.....	40

4.2. Vyhodnocení koncentrací měřeného roztoku	42
4.2.1 MB po 23 h experimentu pod UV zářičem	42
4.2.2 MB po 24 h experimentu pod UV zářičem s katalyzátorem Sm ₂ O ₃	44
4.2.3 MB po 24 h experimentu pod UV zářičem s katalyzátorem Gd ₂ O ₃	46
4.2.4 MB po 24 h experimentu pod UV zářičem s katalyzátorem Er ₂ O ₃	49
4.3 Fotokatalytická aktivita vybraných oxidů lanthanoidů	51
4.4 Vyhodnocení cyklizace 2-chlor- <i>N</i> -fenylanilinu v dioxanu	52
4.4.1 Cyklizace 2-chlor- <i>N</i> -fenylanilinu bez přítomnosti katalyzátorů.....	52
4.4.2 Cyklizace 2-chlor- <i>N</i> -fenylanilinu za přítomnosti připravených katalyzátorů Sm ₂ O ₃ a Er ₂ O ₃	53
5. Závěr.....	54
Reference.....	56

CÍL PRÁCE:

Cílem práce je příprava, charakterizace a hodnocení foto-katalytických vlastností vybraných nanokrystalických oxidů lanthanoidů.

Práci bude tvořit:

- Literární rešerše uvádějící metody přípravy nanostrukturních oxidů vnitřně přechodných prvků a jejich katalytické vlastnosti.
- Syntéza alespoň dvou nanokrystalických oxidů vnitřně přechodných prvků a jejich charakterizace dostupnými fyzikálně-chemickými metodami.
- Provedení a vyhodnocení několika foto-katalytických experimentů.
- Zhodnocení dosažených výsledků s ohledem na potenciální aplikace.

1. Úvod

Revoluce v nanotechnologiích, která začala probíhat již na přelomu tisíciletí, přináší výhody v různých oblastech a má velký vliv na téměř všechna odvětví vědy a techniky, jako je energetika, medicína, zdravotnictví, farmacie, životní prostředí, genetika, potravinářský průmysl, automobilový průmysl, elektronika, robotika, textilní průmysl, kosmetiku atd. Nanomateriály jsou popsány jako přírodní materiály, materiály vzniklé jako vedlejší produkt nebo materiály vyrobené obsahující částice v nesloučeném stavu nebo jako agregáty, či aglomeráty, ve kterých jsou u 50 % nebo více částic ve velikostním rozdělení jeden nebo více vnějších rozměrů v rozmezí velikosti 1 nm - 100 nm (2011/696/EU). Termín nanotechnologie se skládá řeckého *νανος* (*nanos*), což znamená trpaslík, a technologie (řec. *τεχνη* - dovednost, umění a *λόγος* – slovo, nauka), tedy soubor dovedností, metod a postupů používaných při výrobě a aplikacích v nanorozměrech. Od doby, kdy pojem nanotechnologie zavedl Richard Feynman, byly nanomateriály předmětem fascinace vědců, kvůli svým prvotním výhodám, mezi něž patří velký poměr povrchu k objemu, univerzálnost a také unikátní fyzikální a chemické vlastnosti. Jedinečné optické vlastnosti nanomateriálů zlepšují jejich citlivost využitím jejich luminiscenčních vlastností k odstranění rušivých vlivů pozadí [1, 2].

Mezi pokročilými chemickými procesy vyniká fotokatalýza, protože při ní nevznikají žádné sekundární znečišťující látky. Principem tohoto procesu je převedení světelné energie na energii chemickou, na základě interakce světla s vhodnou látkou – fotokatalyzátorem. Fotokatalytická aktivita silně závisí na schopnosti fotokatalyzátoru generovat páry elektron - díra. To vede k přenosu nepárových elektronů (SET – angl. single-electron transfer) a tvorbě volných radikálů, jako jsou například hydroxylové radikály ($\bullet\text{OH}$), které mohou vyvolávat i sekundární reakce. Fotokatalytickou aktivitu ovlivňuje poměr velikosti povrchu k objemu, morfologie fotokatalyzátoru, prvkové složení a přítomnost dopantů. Nanomateriály obecně mají velký poměr povrchu k objemu, čímž poskytují významně velký povrch pro probíhající redoxní reakce, což způsobuje zvýšení fotokatalytické aktivity v porovnání s konvenčními katalyzátory. Nanostrukturované materiály mají lepší optické a chemické vlastnosti ve srovnání se svými hruběji texturovanými protějšky, což znamená, že mohou být vhodnými fotokatalyzátory [3].

S ohledem k výše zmíněným informacím je cílem této diplomové práce prozkoumat a zhodnotit foto-katalytické vlastnosti vybraných oxidů lanthanoidů.

2. Teoretická část

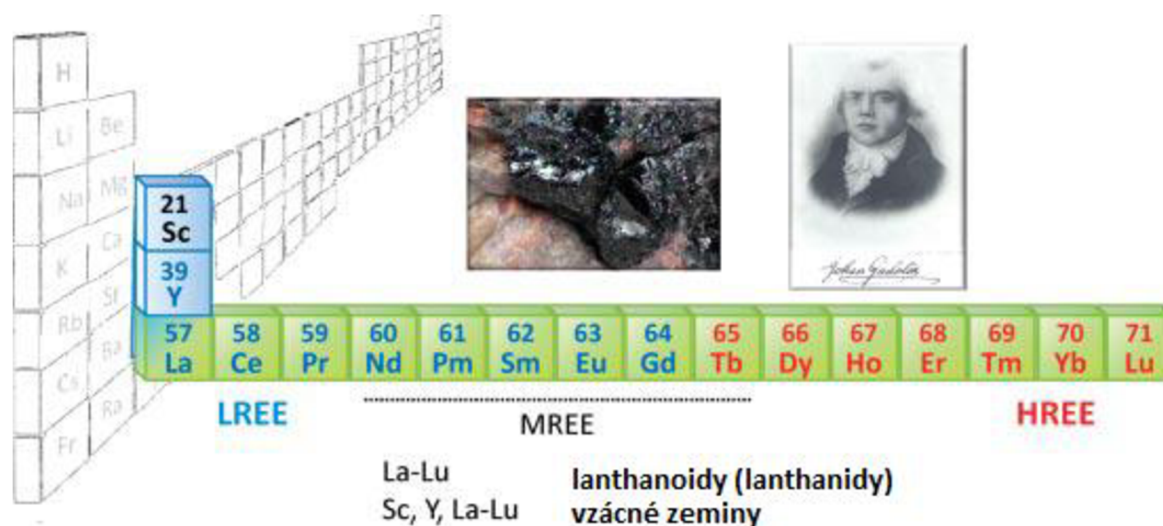
2.1 Úvod do chemie lanthanoidů

Lanthanoidy (Ln: La-Lu; $Z = 57-71$) patří do řady prvků vzácných zemin (Sc, Y a Ln). Vykazují specifické chemické, optické a magnetické vlastnosti, které jsou důsledkem jejich specifické elektronové konfigurace. Přestože se používají v malém množství (celosvětově asi 120 000 tun ekvivalentních oxidů vzácných zemin ročně), staly se nezbytnými pro téměř všechny aspekty moderního života. Počínaje aktivními jádry v katalyzátorech pro krakování ropy, v osvětlovacích zařízeních, ve slitinách pro výrobu magnetů s vysokou koercitivitou používaných v průmyslu (elektromobily, větrné turbíny), v laserech a telekomunikační technice, biomedicínských aplikacích, zejména pak jako součást zobrazovací techniky či jako kontrastní látky, v elektrickém a elektronickém průmyslu, obnovitelných zdrojích energií, v biochemii a také jejich využití v zemědělství [4–6]. Do budoucna je možnost využít lanthanoidy v jaderné energetice [7, 8]. V zemědělství se využívají lanthanoidy jako hnojiva kvůli menší toxicitě pro lidské tělo a životní prostředí. Při správné koncentraci lanthanoidů v půdě mohou stimulovat růst rostlin a zlepšit výnos plodin [9]. Lanthanoidy tak některé země řadí mezi strategické suroviny, resp. strategické materiály [10].

2.2 Definice lanthanoidů

Prvky vzácných zemin (REEs) jsou homogenní skupinou 17 prvků. Podle pravidel nomenklatury IUPAC odpovídají prvkům 21 (Sc), 39 (Y) a 57–71 (Ln = La-Lu). Podskupinu označovanou jako Lanthanoidy (Ce-Lu) tvoří kovy definované výše jako Ln a jejich sloučeniny (**obr. č.1**). Jako kovy/prvky vzácných zemin jsou označovány všechny f-prvky (prvky mající přístupné f-orbitaly), tedy lanthanoidy a aktinoidy. Další dělení lanthanoidů je nejednotné. V chemii je typické dělení na základě elektronové konfigurace iontů Ln^{III} : Lehké lanthanoidy (LREEs) jsou ty, které nemají párované 4f elektrony (La-Gd), zatímco těžké lanthanoidy (HREEs) odpovídají Dy-Lu. Geochemie používá mírně odlišné označení v tom, že vylučuje Eu, které má „anomální“ vlastnosti od lehkých lanthanoidů, a ponechává ho samotné ve své skupině, která je někdy definována jako skupina středních lanthanoidů (MREEs) od Nd po Tb. V metalurgii a průmyslu odpovídají LREEs La-Nd (nazývané také ceričité vzácné zeminy), MREEs jsou buď Sm-Gd nebo Sm-Dy a HREEs jsou Dy-Lu nebo Ho-Lu; konečné yttrické vzácné zeminy jsou ty od Sm do Lu plus Y. Obecná shoda panuje v oblasti prvků,

které se neřadí mezi lanthanoidy: Y má chemické vlastnosti velmi podobné Dy-Ho, takže je zahrnuto v HREEs, zatímco Sc má geochemické a chemické vlastnosti tak odlišné od všech ostatních HREEs, že není zahrnuto v žádné z těchto skupin. Z důvodu elektropozitivní povahy se vzácné zeminy neobjevují v přírodě jako samostatné prvky (ryzí kovy), ale vyskytují se zpravidla v solích a minerálech. Množství obsahu kovů vzácných zemin v minerálech stejně jako statistické údaje o těžbě, separaci, zdrojích a užití REE, jsou vždy vyjádřeny jako oxidy (oxid vzácných zemin [REO]). První prvek vzácných zemin Y, byl izolován finským chemikem Johanem Gadolinem v roce 1794 z minerálu, který se nyní nazývá gadolinit a byl objeven poblíž Ytterby (Švédsko). Trvalo více než 100 let (1803-1907), než se podařilo identifikovat zbývající přirozeně se vyskytující prvky v minerálech [9, 11].



Obrázek č.1 - Poloha lanthanoidů a vzácných zemin v periodické tabulce s obrázkem černého kamene Ytterby, ze kterého byl izolován Y_2O_3 a portrét Johana Gadolina [9].

2.3 Výskyt prvků vzácných zemin

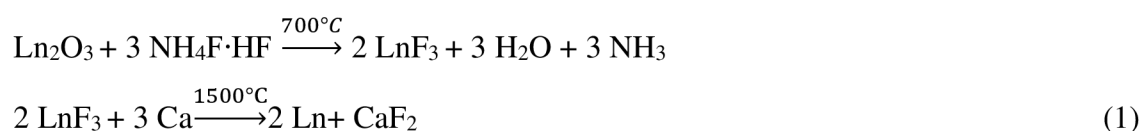
Prvky vzácných zemin jsou v zemské kůře široce distribuovány v relativně malých koncentracích (10-300 ppm) a vždy jako směsi. Vazba lanthanoidů v minerálech je zpravidla iontová či vysoce polarizovaná, proto je syntéza a stabilizace molekul obsahujících násobné vazby lanthanoid-ligand výzvou [12]. Prvky vzácných zemin se nacházejí v čedičích, žulách, rulách, břidlicích, jílech a křemičitých horninách a celkově se vyskytují ve více než 250 známých minerálech po celém světě a na jejich izotopy s elektronovou konfigurací jsou uvedeny v **Tabulce č.1**. Vzhledem k širokým aplikacím REE jsou stále více žádány. Ložiska vzácných zemin (RE) jsou klasifikována na základě jejich genetických asociací, mineralogie a formy výskytu. Bayan Obo, Mountain Pass, Mount Weld a čínské iontové adsorpční jíly jsou doposud hlavními ložisky / těžebními oblastmi RE na světě. Z tohoto důvodu se k tomu upíná i celosvětový trh [4].

Tabulka č.1 - Přirozená četnost, hlavní izotopy, elektronová konfigurace a barva oxidů lanthanoidových prvků. Převzato z Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, Fla., 2007.

Značení	Četnost ppm ^a	Četnost ng·L ^{-1b}	Nejvýznamnější izotopy(%)	Elektronová konfigurace	Barva oxidů
La	39	3.4	¹³⁹ La,(99.91)	[Xe]4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	bílá
Ce	66.5	1.2	¹⁴⁰ Ce,(88.45) ¹⁴⁰ Ce,(11.11)	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	světle žlutá
Pr	9.2	0.64	¹⁴¹ Pr,(100)	[Xe]4f ³ 6s ²	černá
Nd	41,5	2.8	¹⁴² Nd,(27.15) ¹⁴⁴ Nd,(23.80)	[Xe]4f ⁴ 6s ²	šedavě modrá
Pm	≈ 0	≈ 0		[Xe]4f ⁵ 6s ²	n. a.
Sm	7.1	0.45	¹⁵² Sm,(26.74) ¹⁵⁴ Sm,(22.73)	[Xe]4f ⁶ 6s ²	krémová
Eu	2.0	0.13	¹⁵¹ Eu,(47.81) ¹⁵³ Eu,(52.19)	[Xe]4f ⁷ 6s ²	bílá
Gd	6.2	0.7	¹⁵⁸ Gd,(24.84) ¹⁶⁰ Gd,(21.86)	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	bílá
Tb	1.2	0.14	¹⁵⁹ Tb,(100)	[Xe]4f ⁹ 6s ²	hnědá
Dy	5.2	0.91	¹⁶⁴ Dy,(28.26) ¹⁶² Dy,(24.48)	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	nažloutlá
Ho	1.3	0.22	¹⁶⁵ Ho,(100)	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	nažloutlá
Er	3.5	0.87	¹⁶⁶ Er,(33.50) ¹⁶⁸ Er,(26.98)	[Xe]4f ¹² 6s ²	růžová
Tm	0.5	0.17	¹⁶⁹ Tm,(100)	[Xe]4f ¹³ 6s ²	nazelenalá
Yb	3.2	0.82	¹⁷⁴ Yb,(31.83) ¹⁷⁴ Yb,(21.83)	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	nazelenalá
Lu	0.8	0.15	¹⁷⁵ Lu,(97.41)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	bílá

2.4 Základní vlastosti lanthanoidů

Prvky Ce-Lu jsou uvedeny samostatně v periodické tabulce, ačkoliv chemicky patří do skupiny 3.B, která zahrnuje Sc, Y, La a Ac. Tyto prvky mají elektronovou konfiguraci $nd^{1(n+1)}s^2$. Následkem slabého stínícího efektu elektronů obsazujících 4f orbitály nastává tzv. lanthanoidová kontrakce. Díky tomu narůstá efektivní přitažlivá síla jádra a tím dochází ke zmenšení kovového poloměru [13, 14]. Elektronové konfigurace lanthanoidů jsou uvedeny v **tabulce č.1**. Velká elektro pozitivita prvků vzácných zemin vylučuje možnost získávání jednotlivých kovů redukcí oxidů nebo solí uhlíkem. Existují dva způsoby výroby těchto kovů. První z nich je elektrolyza tavenin oxidů nebo solí za přítomnosti toku LnF_3 . Tuto metodu lze použít pouze u prvků La až Nd, protože body tání středních a těžších prvků jsou příliš vysoké. Mischmetal, neboli slitina prvků vzácných zemin se běžně vyrábí tímto způsobem buď z taveného chloridu nebo fluoridové lázně. Alternativně lze kovy vzácných zemin elektrolyticky deponovat s rozpouštěným kovem (Zn nebo Mg) a následně destilovat ze směsi. Výběr materiálů pro elektrolytický článek je obtížný kvůli vysoké reaktivitě kovů vzácných zemin. Ochranný kelímek je obvykle vyroben z Mo, W, Ta, někdy i z Fe s keramickou nebo grafitovou podložkou. Katoda je obvykle vytvořena z Mo nebo rozpustného přechodného kovu (k výrobě eutektika); anoda je většinou uhlíková. Druhá metoda se opírá o metalotermální redukci a může být aplikována na všechny lanthanoidové kovy a Y. Vhodnými redukčními činidly jsou alkalické kovy, kovy alkalických zemin, uhlík nebo lehké lanthanoidové kovy připravené elektrolyzou. Preferovaný proces, kalorimetrická redukce, využívá redoxních vlastností vápníku a pracuje se vzácnými zeminami s body tání většími než $1050\text{ }^\circ\text{C}$ (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Lu); reakce probíhá v tantalovém kelímku podle sledu následujících reakcí:



Alternativně může být fluorid amonný nahrazen kyselinou chlorovodíkovou, což vede k nižším reakčním teplotám ($600\text{ }^\circ\text{C}$ a $1200\text{ }^\circ\text{C}$). Další příklad je lanthanometrická redukce založená na redukcí oxidů Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}$ a Yb) lanthanem nebo „mischmetalem“. Čištění je pak provedeno buď destilací nebo sublimací [15]. Kovy krystalizují v různých krystalových strukturách: hexagonální struktura s nejtěsnějším uspořádáním (hcp), dvojitá

hexagonální struktura s nejtěsnějším uspořádáním (dhcp), kubická prostorově centrovaná (bcc), kubická plošně centrovaná (fcc), nebo pro Sm ortorombická struktura. Jejich atomové poloměry jasně odpovídají polůměrům trojmocných iontů, s výjimkou Eu a Yb, které jsou větší a odpovídají dvojmocným iontům. Kovy vzácných zemin mají velkou afinitu ke kyslíku, síře, dusíku, uhlíku, křemíku, bóru, fosforu a vodíku. Tyto prvky při zvýšené teplotě z většiny odstraňují další kovy a nalézají využití v metalurgii [16].

2.5 Chemické vlastnosti lanthanoidových iontů a jejich využití

Všechny prvky vzácných zemin jsou vysoce elektropozitivní kovy, jejich elektronegativita se pohybuje v rozmezí mezi 1,10 a 1,27. Jejich nejstabilnější oxidační stav je III s elektronovou konfigurací Ln [Xe]: $4f^n$ ($n = 0 - 14$). Některé prvky mohou existovat i v oxidačním stavu Ln^{+2} (Sm, Eu, Yb) nebo Ln^{+4} (Ce, Pr, Tb). Elektronová konfigurace Ln [Xe]: $4f^n$ určuje jejich vlastnosti. V důsledku toho ionty Ln^{3+} vykazují podobné chemické vlastnosti [17]. Dle Pearsonovy klasifikace se jedná o tvrdé kationty, což znamená, že jsou převážně vázané iontovou nebo iontově-dipólovou vazbou s malou kovalencí. Ke sdílení elektronů v rámci vazby dochází obvykle méně než z 5 %, a často jsou v něm důležité příspěvky 5d orbitalů. Čtvrtý ionizační potenciál má zpravidla vyšší energii než součet prvních tří ionizačních energií, s výjimkou Ce, Tb a Yb. První dva prvky, zejména Ce, tvoří sloučeniny Ln^{+3} a Ln^{+4} , zatímco Yb, které má vysokou třetí ionizační energii, typicky tvoří sloučeniny Ln^{+2} . Ve vodném roztoku jsou všechny trojmocné lanthanoidy velmi stabilní, z jiných existují pouze Ce^{4+} a Eu^{2+} . Vlastnosti těchto kationtů se velmi liší od trojmocných lanthanoidů. Například Ce^{4+} je kyselější a $Ce(OH)_4$ se sráží při pH 1; Eu^{2+} je méně kyselý a $Eu(OH)_2$ se nevysráží v rozmezí pH 6–8, zatímco trojmocné hydroxidy lanthanoidů ano. Některé průmyslové separace jsou založeny právě na těchto rozdílech. Chloridy, bromidy, dusičnany, bromičnany a chloristany lanthanoidů jsou rozpustné ve vodě, a když se jejich vodné roztoky odpaří, krystalizují jako hydratované soli. Acetáty, jodičnany a jodidy jsou o něco méně rozpustné. Sírany jsou mírně rozpustné a se zvyšující se teplotou vykazují negativní trend rozpustnosti. Oxidy, sulfidy, fluoridy, uhličitany, šťavelany a fosforečnany jsou ve vodě nerozpustné. Málo rozpustné šťavelany jsou důležité při selektivním získávání lanthanoidů z roztoků, tato vlastnost se používá v analytických a průmyslových aplikacích. Jedno z možných využití Sm je příprava nanočástic TiO_2 dopovaných ionty Sm^{3+} pomocí hydrotermální metody [10, 18].

2.6 Optické vlastnosti lanthanoidových iontů

Elektronové konfigurace iontů Ln^{III} $[\text{Xe}]$: $4f^n$ generují množství elektronových hladin. Díky stínění $4f$ elektronů jsou tyto úrovně dobře definovány, jak absorpční, tak emisní pásma jsou ostrá. Interakce s ligandy jsou zpravidla slabé. To vede ke štěpení elektronických hladin na úrovni několika set cm^{-1} . Elektronové vlastnosti mohou být dostatečně popsány v rámci teorie ligandového (krystalového) pole; obvykle se předpokládá Russellovo-Saundersovo schéma pro spin-orbitální spojení tak, že elektronické konfigurace jsou charakterizovány třemi kvantovými čísly S , L , J . Kromě La^{III} a Lu^{III} jsou všechny ionty Ln^{III} luminiscenční, a jejich emisní čáry $f-f$ pokrývají celé spektrum, od UV (Gd^{III}) přes viditelné záření (např. Pr^{III} , Sm^{III} , Eu^{III} , Tb^{III} , Dy^{III} a Tm^{III}) po blízké infračervené záření (NIR, např. spektrální rozsahy Pr^{III} , Nd^{III} , Ho^{III} , Er^{III} a Yb^{III}). Několik iontů jsou současně emitory ve viditelné oblasti a NIR (např. Sm^{III} , Eu^{III} , Er^{III} a Tm^{III}). Některé ionty jsou fluorescenční ($\Delta S = 0$), zatímco jiné jsou fosforeskující ($\Delta S \neq 0$); část z nich je fluorescenční i fosforescenční. $4f-4f$ emisní čáry jsou ostré, elektronové přeskupení navazující na základní hladinu elektronu v $4f$ orbitalu s vyšší energií téměř nenaruší vazebnou geometrii v molekulách, protože $4f$ orbitály se této vazby téměř neúčastní (kovalentnost vazeb Ln^{III} -ligand je maximálně 5–7 %). V důsledku toho zůstávají mezijaderné vzdálenosti v základním a excitovaném stavu takřka stejné, což vytváří úzké pásy a velmi nízké Stokesovy posuny, když jsou ionty přímo excitovány. Jiná situace nastává v organických komplexech, u nichž excitace často vede k prodlužování chemických vazeb, což vede k vysokým Stokesovým posunům, protože spojení s vibracemi je v širokých emisních pásmech silné [19].

2.7 Toxicita lanthanoidů

Zatímco výpary lanthanoidů jsou vysoce toxické, sloučeniny lanthanoidů jsou v Hodgeově-Sternerově klasifikačním systému považovány pouze za mírně toxické a jsou bezpečné při běžném zacházení. Toxické účinky lanthanoidů zatím nebyly prokázány na lidech, ale byly provedeny rozsáhlé zkoušky toxicity na zvířatech. Pokud jsou lanthanoidy podávány perorálně, pak je jejich toxicita nízká. V případě vdechnutí páry nebo prachu ze vzácných zemin je toxicita významnější i přes pomalé vstřebávání. Prach a soli vzácných zemin je pro oči a sliznice velmi dráždivý, pro pokožku jsou mírně dráždivé. Dýchání tohoto prachu může způsobit plicní embolii a dlouhodobá expozice poškozuje játra. Pokud se aplikuje subkutánně,

pak většina podaného materiálu zůstává v místě aplikace. Nejvíce zdraví škodlivých reakcí je dosaženo, pokud jsou lanthanoidy zaváděny intraperitoneálně nebo intravenózní injekcí. Mezi příznaky toxicity lanthanoidů patří křeče, ataxie, obtížné dýchání a útlum. Lanthanoidové ionty mohou také interferovat s proteiny obsahujícími vápník a vápníkovými kanály, protože ionty Ln^{3+} mohou snadno nahradit ionty Ca^{2+} . Hodnoty LD_{50} pro volné ionty Ln^{3+} u lidí se pohybují v rozmezí 100 až 200 mg/kg. Chelatotvorné látky, např. citrát nebo EDTA, maskují toxické účinky lanthanoidových iontů [9]. Vliv atomové hmotnosti lanthanoidů na letalitu je obtížné posouditelné, ale zdá se, že střední lanthanoidy mají nižší toxicitu, než lehké nebo těžké prvky vzácných zemin. Toxicita solí se zvyšuje následovně: chlorid < propionát < acetát < síran < dusičnan. Hodnoty LD_{50} pro chloridy lanthanoidů u myši jsou uvedeny v **tabulce č.2**.

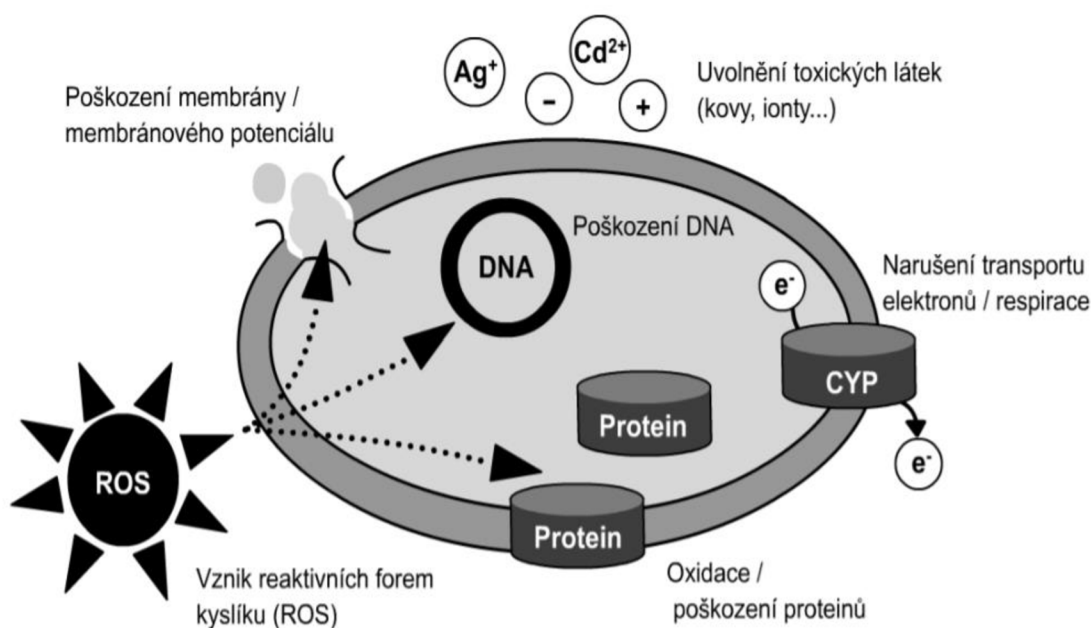
Tabulka č.2 - Smrtné dávky chloridů lanthanoidů pro myši [9].

LnCl_3	Intraperitoneálně LD_{50} (mg/Kg)	Ústně LD_{50} (mg/Kg)	LnCl_3	Intraperitoneálně LD_{50} (mg/Kg)	Ústně LD_{50} (mg/Kg)
La	370	n. a	Tb	550	5100
Ce	350	n. a	Dy	585	7650
Pr	360	4500	Ho	585	200
Nd	600	5250	Er	535	6200
Sm	585	< 2000	Tm	485	6250
Eu	550	5000	Yb	395	6700
Gd	550	< 2000	Lu	315	6700

Po expozici lanthanoidům dochází k opožděné letalitě, úmrtnost vrcholí mezi 48 a 96 hodinami. Lanthanoidy nemají žádnou známou biologickou roli pro člověka, přesto v průměru 70kg člověk obsahuje 40 mg ceru. Lanthanoidy však ovlivňují širokou škálu rostlinných a živočišných procesů tím, že ovlivňují kationický transport a strukturu membrán. Některé sloučeniny brzdí růst organismů, zatímco jiné jej zřejmě stimuluje, to je především případ rostlin tabáku a ryb. Tyto účinky jsou v současné době podrobněji zkoumány s ohledem na hojně využívání vzácných zemin jako hnojiv v Číně, jehož důsledkem je zvýšený obsah Ln ve vodě [9].

Mechanismus toxicity nanostrukturovaných materiálů obsahujících lanthanoidy se může lišit v závislosti na jejich textuře a struktuře. Mezi pět popsaných dominantních mechanismů účinků toxicity nanomateriálů patří: poškození membrán a změna membránového potenciálu (membránová toxicita), poškození buněčných proteinů (proteinová/enzymová toxicita),

genotoxicita, narušení transportu elektronů v buňce (toxicita vůči dýchacímu řetězci), vznik reaktivních forem kyslíku (ROS; oxidační toxicita) a přímá toxicita látek/iontů uvolňovaných nanočásticemi. Tyto účinky jsou znázorněny na **obrázku č. 2** [20]. Kupříkladu fotokatalytické oxidaci oxidem titaničitým (TiO_2) se v posledních letech dostává velké pozornosti kvůli jeho toxicitě, oxidačnímu potenciálu a dlouhodobé fotostabilitě [18].



Obrázek č.2 - Možné mechanismy účinku NM (CYP - cytochrom P), podle Klaine a spol. [20].

Ku příkladu gadolinium je toxické vůči živým organismům a má na ně nepříznivé účinky. S iontovým poloměrem 0,99 Å má Gd^{3+} podobnou velikost jako Ca^{2+} a díky tomu může ovlivňovat buněčné funkce, které normálně vykonává Ca^{2+} , jako je například blokovat tahově aktivované vápníkové kanály, které ovlivňují nervové vedení a svalovou kontrakci. Dále akutní poškození ledvin a pankreatitida byly u lidí přičítány expozici gadolinium. Gadolinium může vést k produkci volných radikálů, které vedou k buněčné smrti, a hraje také roli při aktivaci fibroblastů prostřednictvím produkce cytokinů v rámci systémové fibrózy (NSF). Klinická užitečnost GBCA je značná. Přítomnost či nepřítomnost gadoliniového vylepšení ve hmotě může pomoci charakterizovat léze a v případě potřeby podpořit a nasměrovat biopsii. GBCA mohou také zvýšit nápadnost lézí, jako jsou recidivující nádory, a mohou pomoci vyhodnotit stav onemocnění [21].

2.8 Reakční kinetika

Jsou-li splněny termodynamické podmínky (zejm. teplota, tlak) bude mezi látkami, které nejsou vzájemně netečné vždy probíhat chemická reakce. Na tu lze pohlížet jako na děj mezi jednotlivými atomy a molekulami. Dochází k tomu, že při ní zanikají všechny nebo jen některé vazby v molekulách výchozích látek a jsou nahrazovány vazbami v molekulách nově vznikajících látek (mikroskopický pohled). Alternativním pohledem je pohled makroskopický, kdy jsou sledovány změny v rámci celé studované soustavy, pak je chemická reakce charakterizována jako děj, při kterém výchozí látky zanikají a tvoří se jiné látky – produkty reakce. Chemické změny probíhající na úrovni atomárně-molekulové jsou označovány jako reakční mechanismus [22].

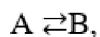
Dále mohou být reakce rozděleny z hlediska reakční kinetiky na:

Elementární reakce (izolované):

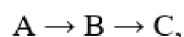
- reakce 0. řádu,
- reakce 1. řádu,
- reakce 2. řádu,
- reakce 3. řádu,

Reakce simultánní jsou reakce, které se skládají z více současně probíhajících elementárních kroků:

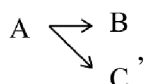
- **zvratné reakce** probíhají dvě elementární reakce v opačném směru



- **následné reakce** probíhají přes meziprodukty



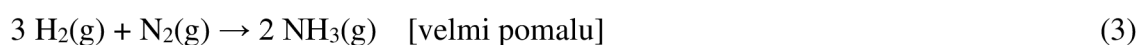
- **boční reakce** vycházejí ze stejných výchozích látek a vznikají různé produkty rozdílnou rychlostí,



- **komplexní reakce** jsou složité reakce, které vycházejí z kombinace předchozích typů



Za daných podmínek má každá reakce svou vlastní charakteristickou rychlost, která je dána chemickou povahou reaktantů. Při pokojové teplotě, například vodík, reaguje explozivně s fluorem, ale velmi pomalu s dusíkem, což můžeme vidět na rovnicích (2,3)



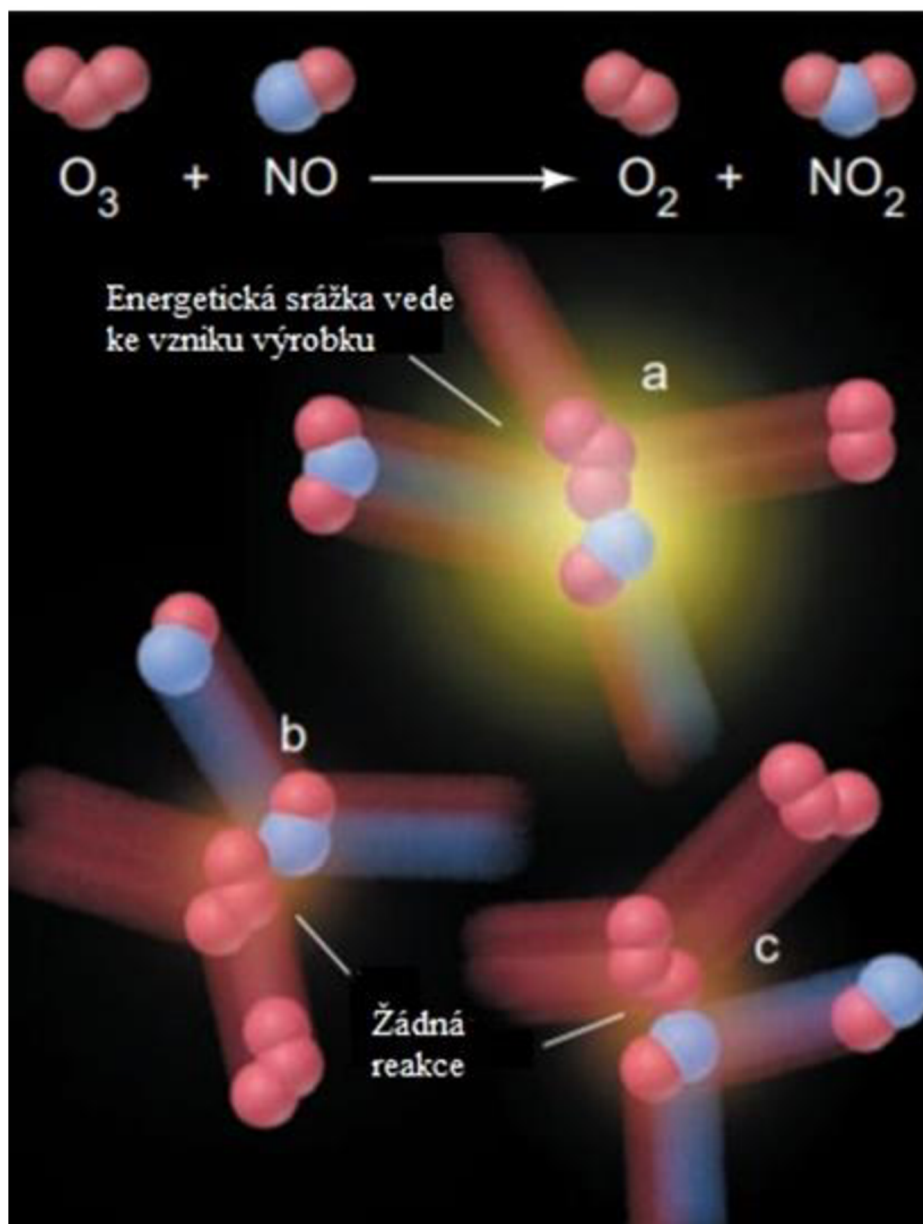
Některé faktory, které ovlivňují rychlost dané reakce lze regulovat: koncentrací reaktantů, fyzikálním stavem reaktantů, teplotou, při které probíhá reakce či použitím katalyzátoru [23].

Vliv koncentrace: Molekuly se musí účinně srážet, aby mohly reagovat. Hlavním faktorem ovlivňujícím rychlost dané reakce je tedy koncentrace reaktantů. Čím více molekul je přítomno v nádobě, tím větší je pravděpodobnost a frekvence účinných srážek, a tím rychleji probíhá chemická reakce. Reakční rychlost je tedy úměrná koncentraci reaktantů.

Fyzikální stav/fáze: Molekuly se musí promíchat, aby se mohly účinně srážet. Frekvence srážek mezi molekulami závisí také na fyzikálním stavu reaktantů a reakční směsi jako celku. Když se reaktanty nacházejí ve stejné fázi, jako je tomu například ve vodném roztoku, tak je náhodný tepelný pohyb přivádí do kontaktu. Když jsou v různých fázích, dochází ke kontaktu pouze na jejich rozhraní, takže může být nutné intenzivní míchání a mletí. V těchto případech platí, že čím jemněji je pevný nebo kapalný reaktant rozptýlen, tím větší je plocha fázového rozhraní vztažená na jednotku objemu, a tím dochází k většímu kontaktu s druhým reaktantem, čímž reakce probíhá rychleji.

Vliv teploty: Při vyšší teplotě tedy dochází k většímu počtu srážek za daný čas. Ještě důležitější je však fakt, že teplota ovlivňuje kinetickou energii molekul, a tím i energii srážek. Většina srážek je tzv. elastických, tedy molekuly se jednoduše odrazí od sebe bez reakce. K některým kolizím však dochází s energií dostatečnou na to, aby molekuly reagovaly. **Obrázek č. 4** ukazuje výsledky několika kolizí v reakci mezi oxidem dusnatým (NO) a ozonem

(O₃). Při vyšších teplotách dochází k více dostatečně energetickým kolizím. Zvýšení teploty tedy zvyšuje rychlost reakce zvýšením počtu a zejména energie srážek [24].



Obrázek č.4 - Reakční rovnice je uvedena na obrázku. Přestože dochází k mnoha srážkám mezi molekulami NO a O₃, relativně málo z nich má dostatek energie k vyvolání reakce. Při této teplotě je pouze kolize a dostatečně energetická, aby vedla k produktu; molekuly reagujících látek při srážkách b a c se od sebe jen odrážejí [24].

Rychlost je změna nějaké veličiny za jednotku času. V případě chemické změny je rychlost měřena změnou koncentrace výchozí látky nebo produktu. Matematicky je vyjádřena rychlostní **rovnicí (4) a (5)**, což je diferenciální rovnice, která představuje závislost reakční rychlosti na koncentraci. Dle výše uvedených řádů reakce popisujeme:

Pro reakci 0 řádu $A \rightarrow Z$ platí rychlostní zákon (4) [22].

$$v = \frac{d[A]}{dt} = k, \quad (4)$$

kde A jsou produkty a $[k] = s^{-1}$. Můžeme si všimnout, že reakce probíhá konstantní rychlostí, tedy rychlost nezávisí na koncentraci reagujících látek.

Příkladem rovnice 0. řádu je odbourávání ethanolu v lidské krvi.

Reakce 1 řádu jsou charakteristické tím, že reakční rychlost je za dané teploty přímo úměrná koncentraci pouze jedné výchozí látky viz. Rovnice (5) [24].

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -k[A]. \quad (5)$$

Příkladem rovnice 1. řádu je tepelný rozklad oxidu dusičného.

Pokud je rychlost přímé a zpětné reakce stejná a složení reakční směsi je konstantní, dospěla reakce do stavu tzv. dynamické rovnováhy. Na základě kinetického popisu lze dospět k popisu rovnovážné konstanty pomocí koncentrací jednotlivých složek v rovnovážné reakční směsi. Pokud je známa rovnovážná konstanta a rychlostní konstanta přímé reakce, lze z rovnice (6) určit rychlostní konstantu zpětné reakce[23].

$$K_c = \frac{c_{B,\infty}}{c_{A,\infty}} = \frac{k}{k'}. \quad (6)$$

Je známo, že rychlost reakce lze výrazně ovlivnit teplotou. Tento vliv můžeme být vyjádřen buď přímou změnou rychlosti v nebo změnou rychlostní konstanty k (Arrheinova rovnice), kterou lze vyjádřit jako

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (7)$$

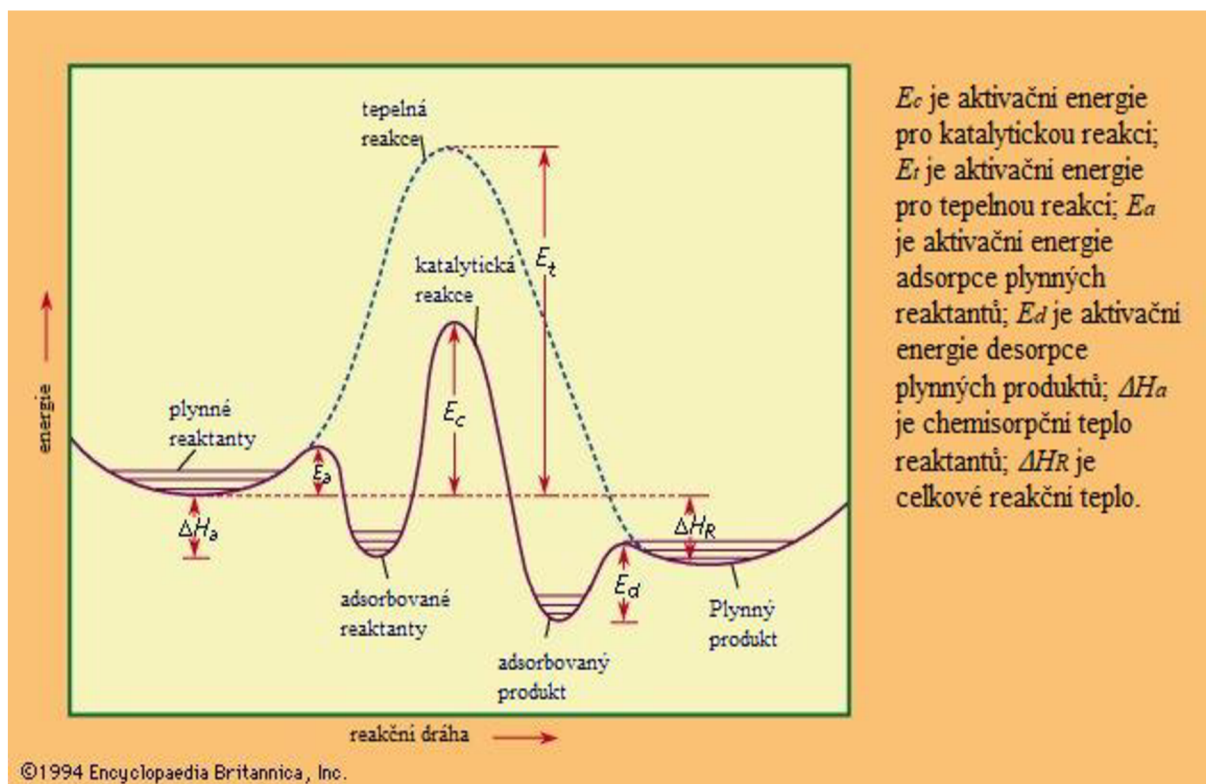
kde k je rychlostní konstanta, A je frekvenční faktor, který vyjadřuje pravděpodobnost, s jakou dojde k účinné srážce, e je základ přirozených logaritmů a T je absolutní teplota a R

je univerzální plynová konstanta. Člen E_a je aktivační energie reakce, což je minimální energie, kterou musí částice reaktantů mít, aby byly jejich srážky účinné, tedy aby mohly spolu látky reagovat.

Existuje řada chemických reakcí, které by bez dodání energie resp. vůbec neprobíhaly, nebo by jejich průběh byl značně pomalý či by vedl k nízkým výtěžkům. Reakce v plynné fázi je možné účinně regulovat změnou tlaku v soustavě. Řadu reakcí v kapalně či v pevné fázi lze urychlit zvýšením teploty, ale mnoho látek je termolabilních a snadno se rozkládají. Alternativou je použití katalyzátorů. Katalyzátor obecně je látka, která mění rychlost chemické reakce a sama z reakce vystupuje nezměněná. Každý katalyzátor má svůj specifický způsob fungování, ale obecně platí, že katalyzátor snižuje aktivační energii, což následně způsobuje, že se zvyšuje rychlost chemické reakce resp. dochází k reakcím, které by bez přítomnosti katalyzátoru vůbec neproběhly. Také je dobré zmínit dva důležité body a to, že katalyzátor urychluje přímou i zpětnou reakci. Reakce s katalyzátorem neposkytuje více produktu než reakce bez katalyzátoru, ale produkt se při ní získá rychleji. Použití katalyzátoru snižuje aktivační energii tím, že umožňuje reakci probíhat jiným, energeticky výhodnějším mechanismem [22, 24].

2.9 Katalýza

V nejobecnější definici je katalýza definována jako změna rychlosti reakce zapříčinná přidáním látky, která se reakcí ani nespotřebovává ani nevzniká, typicky v množství mnohem menším, než odpovídá stechiometrii reakce. Katalyzátory lze dělit dle skupenství na pevné, kapalně a plynné. Většina pevných katalyzátorů jsou kovy nebo oxidy, sulfidy, halogenidy kovů či polokovů (př. boru, hliníku a křemíku). Plynné a kapalně katalyzátory se běžně používají v čisté formě nebo v kombinaci s vhodnými nosiči nebo rozpouštědly. Pevné katalyzátory mohou být rozptýleny na povrchu jiných látek - nosičů katalyzátorů. Průmyslové užití katalýzy je z velké části spojeno s rafinací ropy a petrochemií obecně[25]. Z mikroskopického pohledu tvoří katalyzátor s reaktanty málo stabilní komplex, který se v dalším kroku rozpadá na produkty a regenerovaný katalyzátor. Tedy katalyzátor se v průběhu reakce nespotřebovává.



Obrázek č.5 - Energetické profily katalytických a tepelných (nekatalytických) reakcí v plynné fázi[26].

Možné reakce mezi katalyzátory a reaktanty se liší. Z velké části záleží na skupenství reakční směsi a katalyzátoru. Pokud je katalyzátor stejného skupenství jako zbytek reakční směsi, mluvíme o katalýze homogenní, pokud jsou rozdílných skupenství, jedná se o katalýzu heterogenní. Při homogenní katalýze je katalyzátor homogenně promísen s reagujícími látkami. Takto katalyzuje např. vodní pára oxidaci plynných uhlovodíků [26].

Při heterogenní katalýze má katalyzátor (zpravidla pevná látka) jiné skupenství než reaktanty (typicky v kapalném či plynném skupenství). Heterogenní katalytické reakce typicky zahrnují reakce mezi plyny, kapalinami nebo obojím na povrchu pevného katalyzátoru. Vzhledem k tomu, že je povrch místem, kde reakce probíhá, katalyzátor se obvykle vybírá tak, aby na jednotku katalyzátoru připadala velká plocha povrchu. V moderní heterogenní katalýze se používají práškové kovy o vysokém povrchu, kovové gázy, kovy zabudované do nosných matic a kovové filmy. Používají se jak samotné kovy nebo jejich oxidy, sulfidy či halogenidy. U pevných katalyzátorů je alespoň jeden z reaktantů chemicky adsorbován katalyzátorem. Vybírá se takový katalyzátor, který vzniklé produkty uvolňuje co nejnádhěji, jinak produkty zůstávají na povrchu katalyzátoru a působí jako jedy v procesu [26].

Příkladem homogenní katalýzy je rozklad ozónu v přítomnosti chloru, který je popsán rovnicemi (8,9) [27, 28].



Dalším důležitým homogenním katalyzátorem je vodní pára. Její stopy katalyzují některé plynné reakce, například interakci CO a O₂, jež probíhá za sucha jen pomalu. Příkladem homogenní katalýzy v kapalně fázi je H₂SO₄ používaná jako katalyzátor při syntéze diethyletheru z etylalkoholu. Takto katalyzovanou reakcí lze jedinou dávkou H₂SO₄ přeměnit značné množství alkoholu na diethylether. Dalším příkladem homogenní katalýzy v kapalně fázi je také inverze třtinového cukru nebo hydrolyza esterů roztokem H₂SO₄ [27].

Jednoduchým příkladem heterogenní katalýzy je katalytická oxidace SO₂ popsána rovnicí (10).



V reakci (10) probíhá oxidace za atmosférického tlaku, katalyzátorem jsou obecně těžké kovy a jejich oxidy. Průmyslově se využívá jako katalyzátor V₂O₅ nebo Fe₂O₃, jehož nosičem je silikagel. Reakce probíhá při teplotě 400-500 °C [27, 29].

Katalýza je jednou z důležitých oblastí, ve kterých nacházejí nanostrukturované materiály své uplatnění. Je to dáno relativně velkým specifickým povrchem, který v porovnání s katalyzátory o konvenční velikosti částic, umožňuje vyšší reaktivitu nanostrukturovaných materiálů a tím zlepšuje i katalytickou účinnost. Kupříkladu byla studována katalytická aktivita pro esterifikaci ftalanhydridu oktan-3-olem a výsledek ukázal, že použití nanočástic Sm₂O₃ jako katalyzátoru může ve výsledku katalyzovat esterifikaci až o 18% účinněji, než makroskopické částice Sm₂O₃ [30]. Další zvýšení účinnosti katalýzy bylo prokázáno u nosiče Al₂O₃-CaO do něhož byla přidána aktivní místa Ni a samariový promotor pomocí impregnace dvěma rozpouštědly metodou one-pot. Katalytická účinnost byla zkoumána

na procesu suchého formování methanu. Výsledky analýz XRD a HR-TEM potvrdily, že přidání Sm promotoru do katalyzátoru Ni/Al₂O₃-CaO může snížit průměrnou velikost krystalitů Ni a podpořit jeho distribuci na povrchu nosiče. Po impregnaci iontů Ni a Sm se velikost pórů katalyzátorů výrazně změnila, přičemž zvýšení velikosti pórů souviselo s vyplněním pórů nosiče Al₂O₃-CaO nanočásticemi NiO a Sm promotoru s následnou tvorbou nové pórovitosti. Mikrofotografie HR-TEM prokázaly rovnoměrnou mezoporézní strukturu nosiče, která se nezměnila ani po několikanásobné impregnaci a kalcinaci za účelem zatížení Ni a Sm ionty. Podle TPR analýzy navíc přidavek promotoru samaria zlepšil interakci mezi nanočásticemi NiO a nosičem. V důsledku toho přidavek Sm zlepšil katalytickou účinnost Teplotně programovaná redukce (TPR) je analytická technika, která zkoumá povrchovou chemii oxidů kovů za různých tepelných podmínek, což je důležitý faktor při studiu katalýzy. [31].

Dong Duana kol. [32]. ve své práci popsali jednoduchou, neznečišťující metodu dealloying Al-Sm-Au pásků v kombinaci s kalcinací pro syntézu Au/Sm₂O₃ katalyzátorů. Experimenty prokázaly, že katalyzátory mají porézní strukturu nanotyčinkového rámce a silnou schopnost ukládat/uvolňovat kyslík. Katalyzátor navíc vykazoval vynikající odolnost vůči vodě, dlouhodobou stabilitu a konverze CO se po 150 h testování v přítomnosti vysokých koncentrací H₂O a CO₂ snížila pouze o 4 %. Vysoká katalytická aktivita byla přisuzována jedinečné porézní struktuře nano tyčinkovitého skeletu, vysoké disperzi nanočástic Au, zvýšenému množství kyslíkových vakancí a Au^{δ+}, silným interakcím mezi Au a Sm₂O₃ a silné schopnosti Sm₂O₃ nano tyčinek ukládat/uvolňovat kyslík. Tento výzkum by mohl do budoucna umožnit novou, snadnou a ekologickou metodu pro přípravu dalších kompozitních materiálů. Dealloying je proces selektivního rozpouštění, při kterém se ušlechtilá složka difunduje a přeskupuje za vzniku nanoporézní struktury, zatímco aktivní složka se selektivně rozpouští [33]. Au/Sm₂O₃ byl podroben zkoušce katalytického výkonu, kde bylo celkem 100 mg katalyzátoru umístěno do trubkového reaktoru z nerezové oceli o vnitřním průměru přibližně 6 mm a katalyzátor byl fixován křemenným vláknem o délce přibližně 1 cm. Trubkový reaktor byl umístěn do ohřívací pece s řízenou teplotou pro zahřívání. Do trubkového reaktoru byl přiváděn směsný reakční plyn složený z 1 % CO, 10 % O₂ a 89 % N₂ a průtok plynu byl 50 ml min⁻¹ (prostorová rychlost = 30000 h⁻¹). Koncentrace CO na vstupu a výstupu byla analyzována plynovým chromatografem (GC) vybaveným plamenovým ionizačním detektorem (FID).

Dalším důležitým pojmem je fyzikální adsorpce, což je adsorpce, při níž jsou molekuly kapaliny nebo plynu vázány k povrchu pevné látky, a to za pomoci Van der Waalsových přitažlivých sil. Van der Waalsovy síly jsou síly působící mezi všemi druhy částic, díky čemuž není fyzikální adsorpce specifická a probíhá na celém povrchu pevné látky. Adsorpční tepla jsou u fyzikální adsorpce poměrně nízká (v řádech desítek kJ). Rozdílem mezi fyzikální adsorpcí a chemisorpcí je, že u fyzikální adsorpce se adsorbované molekuly mohou adsorbovat ve více vrstvách, pokud je adsorbent porézní, tak adsorbát může pod svou kritickou teplotou úplně zaplnit póry adsorbentu. Dalším rozdílem je také to, že fyzikální adsorpce, je velice rychlá (prakticky okamžitá). Chemisorpce je adsorpce, při níž vznikají chemické vazby mezi molekulami, které jsou jak na povrchu adsorbátu, tak povrchu adsorbentu. Chemisorpce je velmi specifická, kvůli tomu, že vazba může vznikat pouze mezi určitými molekulami. K vytvoření chemické vazby je potřeba aktivační energie, z toho důvodu chemisorpce probíhá ve většině případů jedině na specifických oblastech povrchu s vyšší energií tzv. aktivních centrech. Pokud srovnáme chemisorpci s fyzikální adsorpcí, tak je chemisorpce pomalejší, zvláště při nízkých teplotách. Chemisorpce může probíhat v širokém rozsahu teplot, přičemž nejučinnější teplota pro adsorpci závisí na povaze katalyzátoru. Vodík se tedy snadno chemisorbuje na mnoha kovech i při teplotách kapalného vzduchu (pod $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$). U řady hydrogenačně-dehydrogenačních katalyzátorů - např. oxid zinečnatý-chromitý ($\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$) - dochází k chemisorpci vodíku, často při teplotách vyšších než pokojová teplota. Dusík se rychle chemisorbuje na syntetickém katalyzátoru amoniak-železo v oblasti nad $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [26, 34].

Aby byl proces katalyticky účinný, musí aktivační energie pro všechny zúčastněné kroky zahrnovat energie, které jsou ve svých maximech nižší než energie potřebné pro nekatalyzovanou reakci. Tato situace je graficky znázorněna na **obrázku č. 5** s hypotetickou reakcí, která by mohla proběhnout buď nekatalyzovanou, nebo katalyzovanou cestou [21, 22]. U pevných katalyzátorů je reakční mechanismus silně ovlivněn vlastnostmi povrchu a elektronovou nebo krystalovou strukturou. Typickými katalytickými reakcemi jsou acidobazické reakce, oxidačně-redukční reakce, tvorba koordinačních komplexů a tvorba volných radikálů. V případě redoxních reakcí mohou být jednotlivé elektrony přenášeny z atomu nebo molekuly na jinou podobnou částici. Z důvodu, že se přenáší vždy jeden elektron, mohou být tímto způsobem iniciovány radikály. Tento jev je známý jako reakce přenosu jednoho elektronu [22].

2.9.1 SET (Single Electron Transfer)

Reakce přenosu jednoho elektronu (SET – Single Electron Transfer) jsou charakterizovány přenosem elektronů z nukleofilů na substrát produkující radikál. V přírodě existuje řada reakcí přenosu elektronů vedoucí k dosažení biologických procesů (meziproteinový přenos elektronů mezi cytochromem a reakčním centrem v laktátdehydrogenáze, typické oxidoreduktáze z kvasinek.). Tyto reakce mohou být indukovány světlem a mohou iniciovat sekundární reakce. V živém organismu existují proteiny, které usnadňují přenos elektronů z jedné části do druhé (např. cytochrom, ferridoxin, rubredoxin, aldehyd-oxidáza, sukcinátdehydrogenáza atd.). Tyto proteiny obsahují kovové ionty schopné přepínat mezi různými oxidačními stavy a umožnit tak transport elektronu. Aktivace substrátu vhodným mechanismem často zvyšuje jeho reaktivitu. V závislosti na povaze substrátu existuje mnoho způsobů, jak toho dosáhnout. Jednou z cest je přenos protonu, např. při přeměně alkoholů (špatné nukleofilní činidlo) na jeho alkoxid kovu (silný nukleofil). Druhým příkladem je kyselinou katalyzovaná nukleofilní adice na karbonylovou skupinu. Stejně jako u přenosu protonů, může k aktivaci dojít přenosem elektronů buď na nebo ze sledovaného substrátu. Elektronový přenos také zvyšuje reaktivitu katalytických procesů [25].

2.10 Fotokatalýza

Fotokatalýza je termín starý téměř 100 let a zjednodušeně by se dal definovat jako změna rychlosti chemické přeměny působením světla v přítomnosti katalyzátoru, který absorbuje světlo a účastní se chemické reakce [37].

Byly studovány fotokatalytické vlastnosti různých polovodičů, jako jsou TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , ZnS a různé oxidy železa. Ze zkoumaných polovodičů je TiO_2 považován za nejsnáze použitelný fotokatalyzátor, protože ZnO je ve vodném prostředí nestabilní, CdS , ZnS a oxid železa trpí fotoanodickou korozí, zatímco WO_3 je méně fotoaktivní. TiO_2 se může vyskytovat ve třech krystalografických modifikacích. Anatas je díky své otevřené struktuře stabilnější a účinnější fotokatalyzátor ve srovnání s rutilem. Vyznačuje se vysokou hydroxylací povrchu usnadněnou adsorpcí kyslíku ve formě O^{2-} nebo O^- . Rutilová fáze také vykazuje fotokatalytickou aktivitu, ale není tolik účinná, zatímco brookit je orthorombická varianta TiO_2 , je nestabilní a nevykazuje žádnou znatelnou fotokatalytickou aktivitu. Vzhledem k širokému

band-gapu TiO_2 (3,2 eV) je jeho použití omezeno na ultrafialovou oblast. Proto se pro jeho fotoexcitaci využívá pouze 5 % slunečního záření. Tato omezení lze překonat snížením míry rekombinace elektron-díra a posunem absorpčního maxima do oblasti vlnových délek náležících do viditelné oblasti. Toho lze dosáhnout například dopováním kovy. Dopování poskytuje relativně snadný a účinný způsob, jak změnit optické a elektronické vlastnosti TiO_2 , tak aby bylo dosaženo požadovaných vlastností pro fotokatalytické aplikace [38].

Znečištění životního prostředí si v posledních letech získalo velkou pozornost a stalo se jedním z prioritních oblastí výzkumu. Hlavními příčinami znečištění životního prostředí jsou odpadní materiály (znečišťující látky) vznikající při průmyslové výrobě, které jsou často vypouštěny do velkých vodních ploch, jako jsou řeky nebo jezera. Tyto znečišťující látky se mohou dostat do potravního řetězce a mít nepříznivé účinky na rostliny a živočichy. Většina znečišťujících látek jsou organické látky, které lze fotokatalýzou rozložit na méně toxické sloučeniny. Fotokatalytický proces zahrnuje generování párů elektronů a děr při působení světelného záření. Díry reagují s vodou za vzniku radikálů s jednou vazbou OH a elektrony reagují s O_2 za vzniku superoxidových radikálů. Tyto radikály mohou napadat organické látky a rozkládat je na neškodné produkty [38].

Chytré a účinné nanomateriály přitahují stále větší pozornost v oblasti přeměny energie a katalýzy díky svým jedinečným chemickým a fyzikálním vlastnostem. Oxidy a sulfidy kovů se široce uplatňují při sanaci životního prostředí a čištění vody. Zejména oxidy vzácných zemin s 4f elektrony, jako je Ce, Sm a Nd, se využívají v optickém přenosu a ve fotokatalýze. K dalšímu zvýšení fotokatalytické aktivity Sm_2O_3 se využívá dopování kovy a oxidy kovů, které rozšiřují jeho schopnost absorbovat světlo v oblasti viditelného světla. Dopování Ag může posílit absorpci Sm_2O_3 ve viditelné oblasti díky efektu povrchové plazmové rezonance, což pak může být prakticky využito při zvýšené fotokatalytické degradaci kyanidu za použití záření z viditelné oblasti spektra [32, 33].

Strukturně řízená syntéza může výrazně ovlivnit fotokatalytické vlastnosti nanostrukturovaných materiálů. Struktura core shell nanostruktur a slupky je navržena tak, aby se zabránilo fotokorozi a posílila se interakce různých polovodičů. Těsné rozhraní jádro-plášť je vhodné pro účinný přenos náboje a difúzi molekul. Například dutý obal z oxidu křemičitého podporuje velikostně selektivní fotodegradaci organických znečišťujících látek, aniž by oslaboval vlastní aktivitu jádra TiO_2 . Na rozdíl od g- C_3N_4 vykazuje hybrid jádro-plášť

Ag/g-C₃N₄ dramatickou fotokatalytickou aktivitu a separaci náboje v oblasti viditelného světla. V důsledku prostorového omezujícího efektu je optický průnik a vyloučení reaktantů ovlivněno průměrem porézního pláště. Proto byl vyroben mezoporézní plášť, který zlepšuje přístupnost aktivních míst, transport a difúzi hmoty. Uhlík, který slouží k elektronovému úbytku, byl široce zkoumán pro lepší separaci párů elektron-díra. Zvýšená schopnost adsorpce viditelného světla u TiO₂C s jádrem se připisuje vrstvě uhlíku selektivně nanesené (naroubované) na povrch TiO₂ za vzniku vazeb Ti-O-C a Ti-OCO a začlenění uhlíkových kvantových teček v intersticiální poloze TiO₂ prostřednictvím vazeb O-Ti-C a Ti-O-C [32].

Příkladem fotokatalýzy může být oxidace roztoků Na₂SO₃ rozpuštěným O₂, které značně urychlují stopy měďnatých iontů v homogenním kapalném systému. Tento systém je zvláště zajímavý, protože bylo prokázáno, že se jedná o řetězovou reakci. V tomto případě může být mnoho tisíc molekul Na₂SO₃ oxidováno na síran, pokud je počáteční aktivační proces vyvolán absorpcí omezeného počtu kvant (diskrétních měr energie) světla. Nejlepším příkladem světlem iniciované řetězové reakce je fotokombinace vodíku (H₂) a chloru (Cl₂); absorpcí jediného světelného kvanta (označovaného hν) může vzniknout až milion molekul HCl. Níže je uveden sled následujících reakcí [26]:



přičemž reakce 12 a 13 se opakují stále dokola. Je zajímavé, že tyto řetězové reakce mohou být zpomaleny přítomností negativních katalyzátorů, častěji označovaných též jako inhibitory či katalytické jedy. Jedná se o materiály, které zpomalují celkovou reakci tím, že zkracují reakční řetězce, obvykle tím, že vstupují do neřetězové reakce s jednou z chemických složek, které udržují řetězec. Bylo zjištěno, že jako inhibitory oxidace roztoků siřičitanů působí celá řada látek včetně alkoholů, cukrů a fenolů [40].

2.11 Katalyticky aktivní lanthanoidy

Lanthanoidy jako dopant pro TiO_2 jsou hojně studovány pro svou roli při změně absorpční hrany polovodiče, která může zvýšit absorpci nízkenergetických fotonů. Ukázalo se, že ionty kovových lanthanoidů vytvářejí komplexy s různými Lewisovými bázemi, jako jsou aminy, aldehydy, alkoholy atd., s využitím orbitalu 4f, a zlepšují tak jejich fotokatalytickou aktivitu. Je také známo, že tyto ionty mění optické a katalytické vlastnosti TiO_2 a vytvářejí nestabilní kyslík s vysokou pohyblivostí náboje díky své elektronové konfiguraci a redoxní vazbě $\text{Ln}^{n+}/\text{Ln}^{(n-1)+}$. Bylo zjištěno, že dopování lanthanoidy snižuje aglomeraci částic TiO_2 ve vodném prostředí. To vede ke zvětšení aktivního povrchu a fotokatalytická aktivita se tak může zvýšit. Při zabudování lanthanoidů do mřížky TiO_2 působí lanthanoidy jako příjemci elektronů díky svým vakantním orbitalům a snižují rekombinaci elektronů s dírami. Například Xu a spol. [41] syntetizovali TiO_2 nanočástice dopované ionty kovů vzácných zemin (La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}) metodou sol-gel a pozorovali snížení rychlosti rekombinace elektron-díra, zvýšení mezifázového přenosu elektronů a červený posun absorpčního maxima k vyšším vlnovým délkám. Bylo zjištěno, že Gd^{3+} je ve srovnání s ostatními lanthanoidy účinnější při zvýšení mezifázových rychlostí výměny elektronů. Ukázalo se, že La^{3+} jako dopant působí jako lapač elektronů a inhibuje rekombinaci, což vede ke zvýšení fotokatalytické aktivity. Ionty La^{3+} vykázaly částečnou náhradu Ti^{4+} při kalcinaci za vysoké teploty. El-bahy a kol. [42] připravili lanthanoidovými ionty (La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+}) dopované nanočástice TiO_2 metodou sol-gel a zjistili, že $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$ má nejnižší band-gap, největší povrch, největší průměr pórů, nejmenší velikost částic a díky tomu i nejvyšší fotokatalytickou účinnost vůči degradaci modrého barviva Direct Blue 53. Vzhledem k těmto zajímavým zjištěním je nasnadě hlouběji a systematictěji zkoumat fotokatalytické vlastnosti ať už čistých lanthanoidů nebo jejich sloučenin případně použití jejich iontů jako dopantů jiných fotokatalyticky aktivních látek.

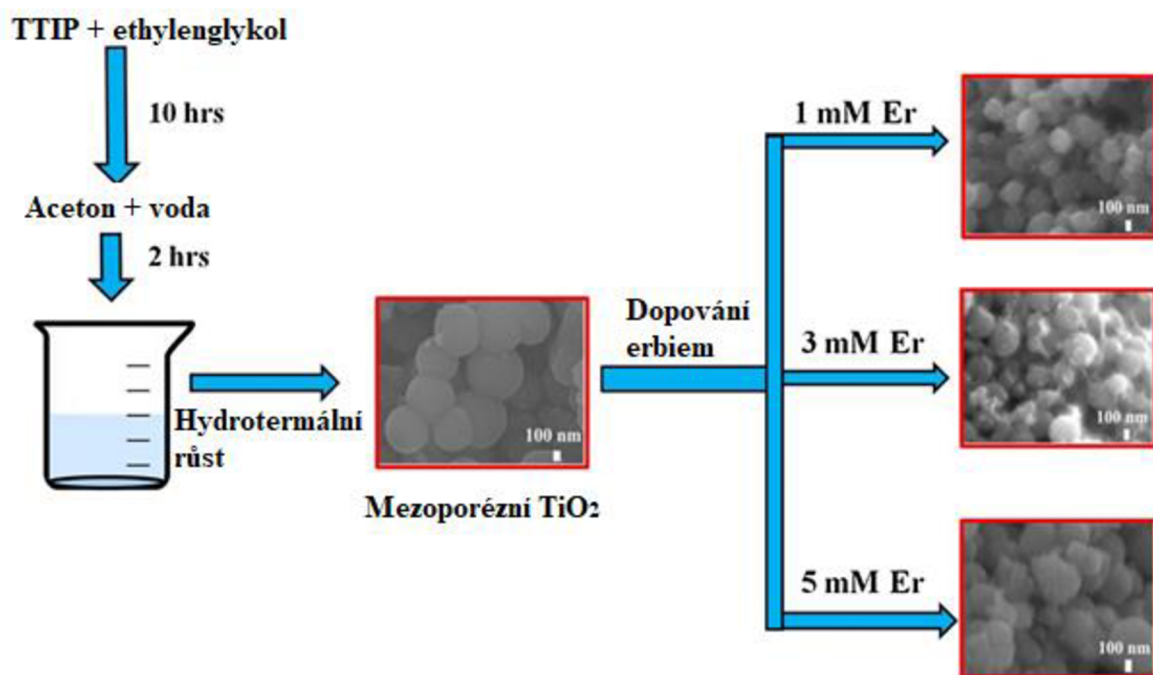
Erbium je jedním z nejčastějších lanthanoidů, které se používají jako dopant pro TiO_2 . Vykazuje up-konverzi, tj. převádí infračervené nebo viditelné světlo na viditelné a UV světlo, což vede ke zlepšení fotokatalytické aktivity TiO_2 . Bylo také zjištěno, že erbium může inhibovat fázovou transformaci z anatasu na rutil a může mít vliv na zmenšování velikosti částic, přičemž se zvětšuje plocha povrchu, což vede ke zvýšení fotokatalytické aktivity [38]. Srovnání fotokatalytických rozkladů TiO_2 dopovaného lanthanoidy je uvedeno v **tabulce č.3**.

Ze všech uváděných hodnot vykazují zvýšenou aktivitu Er dopované mezoporézní kuličky TiO₂.

Tabulka č.3 - Srovnání různých lanthanoidových materiálů dopovaných TiO₂.

Rok	Autor	Materiál	Tvar	Zdroj světla	Barva	Doba ozařování (min)	Procento degradace (%)
2001	An-Wu Xu a kol. [43]	Gd ³⁺ dopované TiO ₂	Sférický	300-W vysokotlaká rtuťová výbojka (365 nm)	Nitrate	60	75
2008	K.M. Parida a kol. [36]	La ³⁺ TiO ₂	Sférický	Sluneční světlo (660 nm)	Methylenová modř (MB)	240	80
2009	V. Štengl a kol. [37]	Nd ³⁺ -TiO ₂	Sférický	Fluorescenční lampa (Germicid (254 nm))	Oranž II	35	95
2016	G.V. Khade a kol. [38]	Sm ³⁺ dopované TiO ₂	Sférický	UV světlo (365 nm)	Methyloranž	120	96
2016	Z. Fan a kol. [39]	Ce-dopované TiO ₂	Nano lístečky	UV světlo (365 nm)	Rhodamin B	120	95
2014	P. M. Martins a kol. [40]	Er dopované TiO ₂ /Poly(vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene	Polyedrický tvar	UV světlo (365 nm)	Methylenová modř (MB)	110	97
2015	J.Reszczyńska a kol. [41]	Er dopované TiO ₂		Viditelné světlo (350–700 nm)	Phenol	180	75
2011	J. Gao a kol. [42]	Er ³⁺ :YAlO ₃ /Fe-dopované TiO ₂ -ZnO	Nepravidelné vločky	Sluneční světlo (400-700 nm)	Acidová červeň B	50	90.15
2012	DianxunHou a kol. [43]	Er ³⁺ :YFeO ₃ -dopované TiO ₂	Nepravidelný	Viditelné světlo (400-700 nm)	Methyloranž	80	92
2017	Singh a kol. [44]	Er dopované TiO ₂	Mezoporézní	Xenonová výbojka (max. 303)	Rhodamin B	28	98.78

Na **obrázku č.6** je znázorněn možný mechanismus růstu mezoporézních kuliček TiO₂ a jejich dopování Er.



Obrázek č.6 - Mechanismus růstu mezoporézních kuliček TiO_2 [38].

2.12 Příprava nanokrystalického Sm_2O_3

Mezi oxidy kovů vzácných zemin je Sm_2O_3 jedním z nejdůležitějších a nejprostudovanějších oxidů. Nanočástice Sm_2O_3 se vyznačují vysokou tepelnou stabilitou, která je využitelná se pro skla, optiku, keramiku, katalytické aplikace, solární články, nanoelektroniku, polovodičové a biochemické senzory [52].

Spalovací metoda:

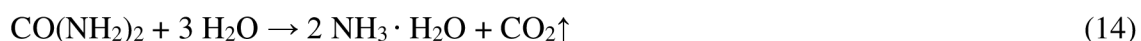
Jednoduchá a nízkonákladová fyzikálně chemická metoda, kterou M. M. Antoinette a S. Israel [52] použili k syntéze nanočástic Sm_2O_3 . Při této metodě dochází k reakci dusičnanu samaritého ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$) s močovinou ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), kdy močovina plní roli paliva pro spalování. Směs obou roztoků byla po vysušení kalcinována v peci po dobu 3 h při teplotě 1000°C . Výsledkem této syntézy byly krystalické nanočástice s kubickou strukturou o průměrné velikosti krystalitů 5 nm. Metody elektronové mikroskopie potvrdily nanokrystalický charakter i sférickou morfologii částic [45].

Metoda hydrotermální kalcinace:

Pomocí hydrotermální kalcinační metody bez povrchově aktivních látek byly skupinou Yin, Lixiong a kol. [53] selektivně připraveny různé vzorky Sm_2O_3 o různé morfologii (např. oktaedrická či granulová) pomocí jednoduchého procesu hydrotermální kalcinace bez pomoci jakýchkoliv přidaných látek. Morfologie je řízena úpravou molárního poměru $\text{Sm}^{3+}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ na začátku reakce, což lze připsat konkurenci nukleační rychlosti a anizotropnímu růstu v různých molárních poměrech $\text{Sm}^{3+} / \text{Na}_2\text{CO}_3$. Touto metodou byly připraveny nepravidelné nanočástice o průměru 100 nm.

Metoda hydrolyzy:

Pro metodu hydrolyzy využili Gao J a kol. [30] jako výchozí materiál oxid samaritý (99,9 %), kyselinu dusičnou a močovinu (99 %). Při této reakci byla močovina zvolena jako srážecí látka během izotermálního procesu. Chemické reakce lze popsat následovně. Nejprve močovina reagovala s vodou, aby uvolnila OH^- . Poté ionty Sm^{3+} kombinované s OH^- daly vzniknout $\text{Sm}(\text{OH})_3$. Po kalcinaci při různých teplotách se vytvořily nanočástice Sm_2O_3 . Následující reakce popisují reakce vedoucí ke vzniku nanočástic:



Nejdůležitější a zároveň nejpomalejší reakcí je (16), která je klíčovým krokem v procesu srážení. Rovnice (16) je do značné míry ovlivněna reakční teplotou a koncentrací močoviny. Průměrná velikost připravených nanočástic Sm_2O_3 při využití této metody byla 40 nm [30].

Metoda sol-gel pro samarium dopované nanočásticemi ceria

Vědeckou skupinou Chahal S a kol. [47] bylo nasyntetizováno Sm dopované CeO_2 metodou sol-gel. Sol-gel metoda je ve své podstatě syntetický proces, při kterém dochází k přeměně koloidní suspenze na gel, který je následně chemicky čištěn a pomocí žhání gelu při vysoké teplotě vznikne oxid daného materiálu o vysoké čistotě [48].

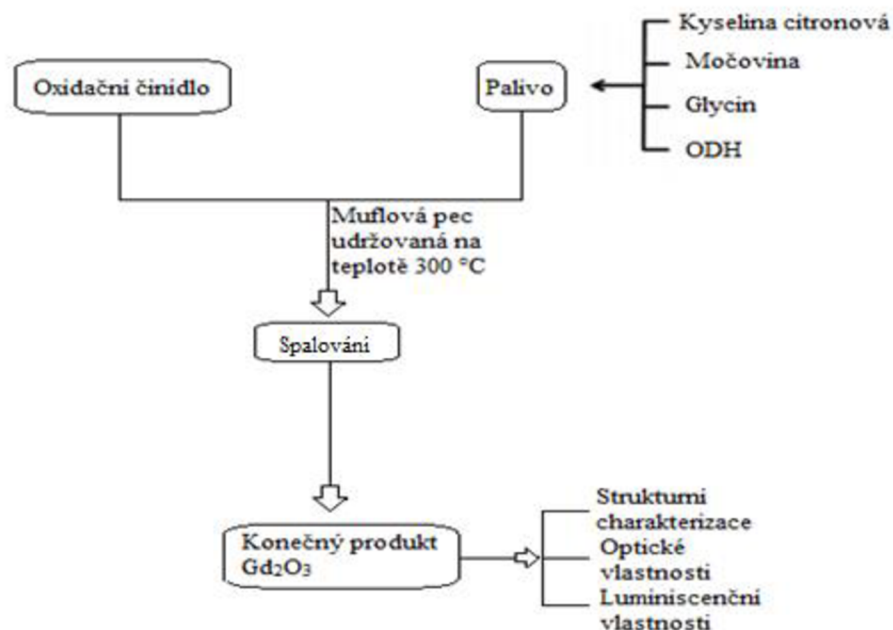
Příprava vzorku Sm dopovaného CeO_2 (Sm = 0 % (čistý CeO_2), 2 %, 4 %, 6 % a 8 %) probíhala pomocí syntézy sol-gel. Pomocí XRD analýzy byla určena krystalická povaha připravených materiálů a byly stanoveny strukturální vady ve formě napětí a deformace. Přírůstek v saturační magnetizaci byl způsoben výměnnými interakcemi 4f elektronového spinu a magnetických momentů vzniklých v důsledku kyslíkových vakancí v kubické struktuře fluoritových mřížek. Velikost připravených nanočástic se pohybovala kolem 8 nm.

2.13 Příprava nanokrystalického Gd_2O_3

Oxid Gd_2O_3 je hojně studován díky svým aplikacím v optoelektronice, ukládání dat, senzorech a displejích [56]. Gd se vyskytuje ve dvou alotropických modifikacích, hexagonální α -Gd při teplotě 1235 °C přechází na kubické β -Gd. Využití gadolinia je kupříkladu ve výrobě harddisků a pro jadernou energetiku. Díky tomu, že Curiova teplota gadolinia leží v blízkosti pokojové teploty má možné perspektivní využití v chladících zařízeních pracujících na principu adiabatické magnetizace[49].

Spalovací syntéza

Ve spalovací metodě lze využít řadu organických látek jako palivo. Například glycin je vhodný jako palivo, protože se jedná o jednu z nejlevnějších aminokyselin, která obsahuje karboxylovou skupinu a aminoskupinu na opačných koncích řetězce a obě tyto skupiny se mohou podílet na komplexaci kovových iontů [58]. Dhananjaya a kol. syntetizovali nanočástice Gd_2O_3 nízkoteplotní spalovací syntézou za použití močoviny, kyseliny citrónové, glycinu a oxalyl-dihydrazidu (ODH) jako paliva v krátkém čase. Tyto látky byly přidány do vodného roztoku $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ a následně proběhlo sušení, než vznikl prášek, který byl vložen do pece a žhán při 300 °C. Při dosažení této teploty dochází ke samovznícení směsi, díky čemuž vznikají jemné nanočástice. Proces je schematicky znázorněn na **obrázku č.7**. Výsledná velikost částic byla analytickými metodami stanovena na 20-60 nm [56].



Obrázek č.7 - Schéma syntézy Gd_2O_3 s použitím různých paliv [56].

Metoda sol-gel k přípravě Gd_2O_3

Metodou „sol-gel“ je všeobecně označována skupina postupů přípravy skelných, skelně krystalických nebo krystalických materiálů, které mají společné to, že jsou jejich výchozí složky ve formě roztoku. Jejich přechod na „sol“ a poté na „gel“ probíhá při zachování jejich homogenity[59].

Při získávání Gd_2O_3 metodou sol-gel ve fázi srážení NH_3 oxyhydrátu se rozlišují tři fáze jejich dehydratace: 190 – 282, 387 – 488 a 631-773 °C. V první fázi dochází k odstranění nevázané pórové vody a následně koordinačně vázané vody. Odstraňování vody probíhá ve druhé fázi a ve třetí fázi probíhá odstranění nevázané pórové vody s menší spotřebou energie než v první fázi. Tento jev je vysvětlen tím, že oxyhydrátový gel je systém, ve kterém neustále probíhá restrukturalizace, aby se snížila agregace oxidovaných částic gadolinia ve vodní suspenzi, čímž se snížila toxicita. Niftaliev a kol. [60] použili agar jako mikronosič nanodispergovaného Fe_2O_3 pro zobrazování pomocí magnetické rezonance. Tato metoda vede ke vzniku nanočástic Gd_2O_3 o velikosti 8 až 16 nm.

Postupně precipitační metoda

Touto metodou Shabanzadeh-Kouyakhhi A. a kol. [61] nasyntetizovali nanočástice Gd_2O_3 na již dříve vytvořených zárodcích Fe_2O_3 ve vodném prostředí a následným žháním při $300\text{ }^\circ\text{C}$. Nakonec byla dextróza použita jako uzavírací činidlo ke stabilizaci nanokompozitů v koloidní suspenzi. Měření krystalinity na základě Scherrerovy rovnice z XRD vzorků ukázala, že zvyšující se teplota koprecipitace vedla k větším krystalům Fe_2O_3 . Velikost krystalitů Fe_2O_3 se zvýšila z 15,1 na 28,1 nm. Proces srážení vedl ke vzniku Gd_2O_3 s velikostí krystalitů 30,7 a 38,8 nm. Snímky TEM ukázaly, že aglomeráty Fe_2O_3 jsou zapouzdřeny v okolí Gd_2O_3 . Hydrodynamická velikost nanočástic obalených dextrózou byla 208 a 247 nm [61].

2.14 Příprava nanokrystalického Er_2O_3

Další z řady oxidů lanthanoidů je Er_2O_3 , který má pozoruhodné vlastnosti, jako je například specifická tepelná kapacita, polovodičový charakter a relativně nízká toxicita. Díky tomu může být účinným katalyzátorem, či fotokatalyzátorem nebo se může uplatnit v oblasti senzorů a biosenzorů, či superkondenzátorů. Konkrétně se elementární erbium používá jako dopant k přípravě wolframu erbitého a vanadičnanu erbitého [26].

Er_2O_3 se vyznačuje nižší reaktivitou než předchozí lanthanoidy. Při teplotě $300\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k oxidaci elementárního erbia, který se změní na růžový Er_2O_3 .

Mikroemulzní metoda

Inverzní mikroemulze je termodynamicky stabilní a opticky izotropní disperze vodných mikrokapiček v kontinuální olejové fázi. Systém je stabilizován molekulami povrchově aktivní látky na rozhraní voda-olej. Nanočástice $Er_2(C_2O_4)_3$ a Gd_2O_3 byly syntetizovány technikou inverzní mikroemulze [50]. V tomto procesu byl cyklohexan použit jako olejová fáze a směs (hmotnostní poměr 2:1) poly(oxyethylen)₅nonylfenoletteru (NP-5) a poly(oxyethylen)₉nonylfenoletteru (NP-9) jako povrchově aktivní fáze. Následně po provedení této metody byl použit TEM k charakterizaci získaných nanočástic, který potvrdil, že se jedná o nanočástice Er_2O_3 . Z měření TEM bylo zjištěno, že velikost nanočástic se pohybuje v průměru od 5 do 30 nm.

Metoda tepelného rozkladu

Syntéza založená na tepelném rozkladu acetylacetonátového komplexu erbia s acetylacetonátovým ligandem (2,4-pentadionem) byla použita Blanusa J a kol. [51] k přípravě nanočástic Er_2O_3 s velikostí částic 5 nm s úzkou velikostní distribucí. Výsledný prášek Er_2O_3 měl kubickou krystalovou strukturu a konzistence byla jemně zrnitá.

Metoda slévání polymerního roztoku (Solution casting method)

Tato metoda je založena na principu Stokesova zákona. Při této metodě se polymer a prepolymer rovnoměrně spojí a rozpustí ve vhodném roztoku. Zesíťovaný polymer se snadno rozpouští v roztoku, zatímco nanočástice jsou rozptýleny ve stejném nebo jiném roztoku. Nakonec se obě látky smíchají. Například při přípravě nanokompozitů na bázi jílu musí roztok nabobtnat na jíl, což svědčí o mísitelnosti [52].

Taha T. a kol. [66] syntetizovali polymerní nanokompozitní filmy PVDF- Er_2O_3 při 85 °C metodou solution casting. Strukturální charakteristika nanokompozitních filmů byla stanovena na základě analýzy XRD, SEM a FTIR. Výsledky ukazují na semikrystalickou povahu nanokompozitních filmů PVDF. Krystalová struktura nanočástic Er_2O_3 je kubická s průměrnou velikostí krystalitů 39 nm. Snímky z mikroskopie SEM potvrdily rovnoměrnou disperzi nano- Er_2O_3 s malými aglomeracemi.

3. Praktická část

V praktické části byly pomocí tepelného rozkladu komplexů solí vybraných lanthanoidů a glycinu připraveny nanokrystalické částice oxidů lanthanoidů (Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3), které byly následně charakterizovány a byla zkoumána jejich fotokatalytická aktivita.

3.1 Použité přístroje, pomůcky a materiály

3.1.1 Přístroje elementární analýzy

- Skenovací elektronový mikroskop QuantaFEG 450 (FEI)
- Box se zvýšenou vnitřní odrazivostí pro fotokatalytický experiment
- Odměrné válce, skleněné tyčinky, kádinky, baňky, kalcinační misky
- Magnetická míchačka (Heidolph Hei-Tec)
- Magnetická míchadla (různé rozměry)
- Analytické váhy Acculab (Antilion)
- UV lampa (254 nm) MRL-58 Multiple-Ray Lamp
- Program OriginPro 2016
- Pipeta
- Centrifuga WiseSpin
- Kalcinační pec LAC mikroTHERM825
- Sušárna Memmert DO6836
- Sloupcová kapalinová chromatografická kolona
- Vakuová rotační odparka BUCHI Rotavapor R-100 a BUCHI Heating Bath B-100
- Rentgenový práškový difraktometr (Bruker D8 ADVANCE powder diffractometer)
- UV-1601 UV VISIBLE SPECTROPHOTOMETER SHIMADZU
- Zařízení pro metodu BET AUTOSORB IQ

3.1.2 Použité chemikálie a jejich úprava

- Dusičnan gadolinitý hexahydrát (Acros; čistota 99,9 %),
- Dusičnan samaritý hexahydrát (Acros; čistota 99,9 %),
- Dusičnan erbitý pentahydrát (Acros; čistota 99,9 %) a glycin, byly zakoupeny od příslušných dodavatelů a použity bez další úpravy.

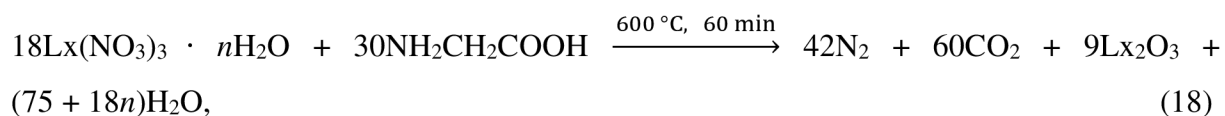
- Demineralizovaná voda byla vyrobena z vody z vodovodního řadu pomocí kolony Demiwa.
- Pro organické syntézy byly použity 2-chlorfenol (EMD, pro syntézu), anilin (BorsodChem, technický), ethylacetát (VWR, 99,9 %), hexan (VWR, >95 %), chloracetylchlorid (EMD, >98,0 %), uhličitan cesný (TCI, >98,0 %), uhličitan draselný (PENTA, >99,0 %), dimethylformamid (VWR, 99,9 %), silikagel pro chromatografii (Acros), taktéž bez dalších úprav.
- Dále byly pro katalytické experimenty použity methylenová modř (Acros, čistý) a dioxan (VWR, 99,8 %).

3.2 Příprava katalyzátorů

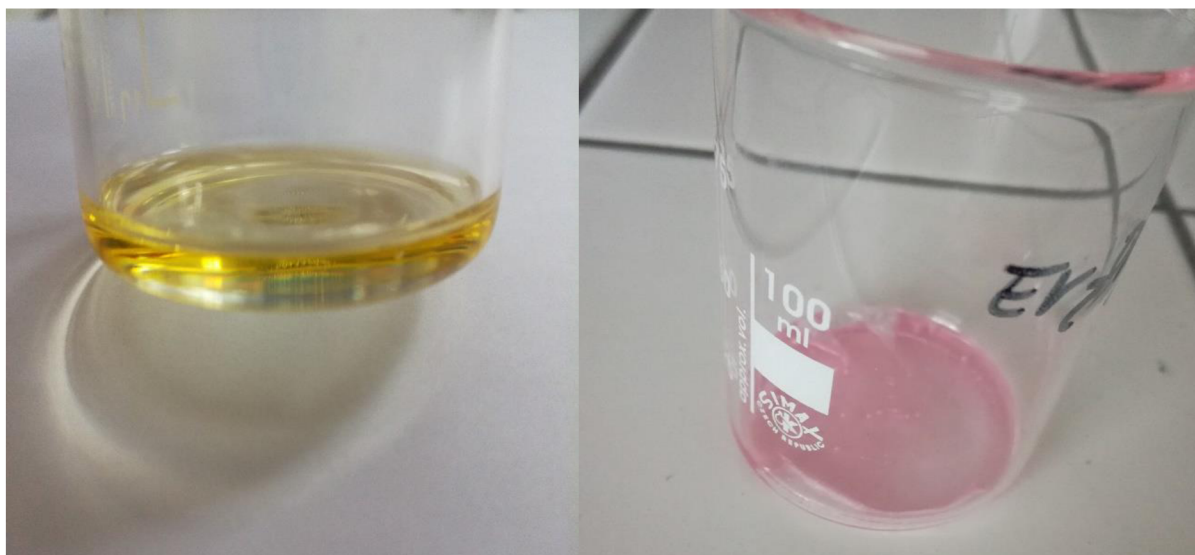
3.2.1 Příprava gelů pro syntézu nanočástic Sm₂O₃, Gd₂O₃, Er₂O₃ a následná syntéza nanočástic Sm₂O₃, Gd₂O₃, Er₂O₃

0,5 mmol⁻¹ roztok dusičnanu zvoleného lanthanoidu v destilované vodě (50 ml) a 0,5 mmol⁻¹ roztok NH₂CH₂COOH v destilované vodě (50 ml) byly smíchány v kádince. Výsledný roztok byl odpařen v sušárně (Memmert DO6836) při 120 °C po dobu 120 min za vzniku gelu. Fotografie výsledného gelového prekursoru pro syntézu Sm₂O₃ je na **obrázku č. 8a**

Následně byl gel převeden do kalcinačního kelímku (20 ml), v muflové peci byl (LAC mikroTHERM825) kalcinován po dobu 60 min při teplotě 600 °C viz. Schéma (18). Dále proběhlo volné chladnutí po dobu 24 hodin a odběr syntetizovaných nanočástic z pece [67].



kde L_x je námi zvolený lanthanoid a n značí počet molekul, konkrétně penta nebo hexa hydrát. Výsledný gelový prekursor pro syntézu Er₂O₃ je na **obrázku č. 8b**



Obrázek č.8 a) –prekurzor ve formě gelu pro syntézu Sm_2O_3 před kalcinací **Obrázek č.8 b)** –prekurzor ve formě gelu pro syntézu Er_2O_3 před kalcinací.

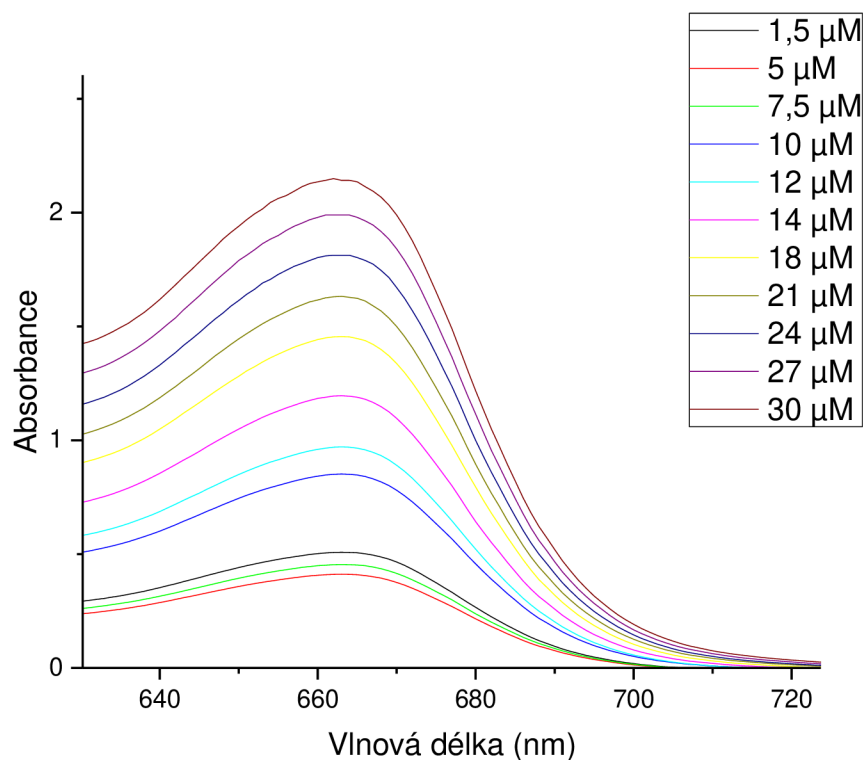
3.3 Katalytické experimenty – rozklad MB

Koncentrační řada byla připravena tak, aby se co nejvíce přiblížila absorpenci 0,5, která byla zvolena jako ideální hodnota pro fotokatalytické experimenty. Výsledné koncentrace methylenové modře (MB) a jejich absorpance v závislosti na vlnové délce jsou zobrazeny v **grafu č.1**.

Pro ověření fotokatalytických vlastností nanočástic Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 bylo použito 50 ml $7,5 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku MB. Roztok s MB byl vytvořen následným způsobem: Nejdříve byla napočítána navážka podle základního vzorce:

$$c = \frac{n}{V}, \quad (19)$$

kde n je množství rozpuštěné látky v roztoku o objemu V . Pro získání $7,5 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku bylo použito 250 ml destilované vody a 0,59 mg MB. Absorpance $7,5 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku MB je 0,45.



Graf č.1 – Absorbance koncentrační řady methylenové modře v závislosti na vlnové délce.

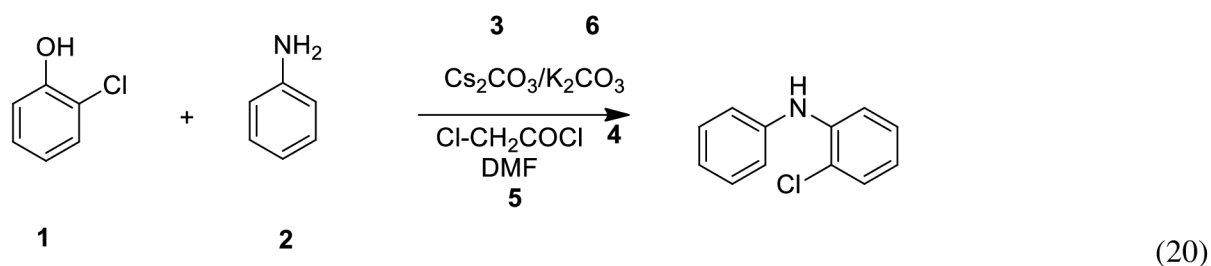
Do boxu se zvýšenou vnitřní odrazivostí viz. **obrázek č.9** byla zavedena lampa s UV zářivkou o vlnové délce 254 nm a magnetické míchadlo. Poté byl zahájen 23hodinový fotolytický experiment pouze s 50 ml $7,5 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku MB, aby se ověřilo, že se roztok nerozkládá působením samotného UV záření. Odběry probíhaly v tomto pořadí: $4\times$ po 15 minutách, $2\times$ po 30 minutách, $1\times$ po hodině a $1\times$ po 23hodinách. Výsledky degradace MB po fotolýze jsou znázorněny na **grafu č.2** a v **tabulce č.4** jsou uvedena data, která zobrazují degradaci MB v průběhu experimentu. V dalších částech experimentu, kde se při fotokatalýze využívaly jako katalyzátor nanočástice vybraných oxidů lanthanoidů byl finální postup pozměněn. Po každém odběru se pomocí pipety vzorek přesunul do plastové Eppendorfky a vložil do centrifugy, kde se během 10 minut při 35000 otáčkách oddělil katalyzátor od roztoku. Tento roztok byl poté vložen do plastové kyvety a změřen na spektrometru (UV-1601 UV VISIBLE SPECTROPHOTOMETER SHIMADZU).



Obrázek č.9 - Box se zvýšenou vnitřní odrazivostí pro fotokatalytický experiment.

3.4 Syntéza 2-chlor-*N*-fenyl-anilinu

Směs s organickou složkou pro fotokatalytický experiment byla připravena dle rovnice (20).



2-chlorfenol (1,518 g; 11,8 mmol), anilin (1 g; 10,7 mmol) byly předloženy do 250 ml Erlenmeyerovy baňky vybavené zpětným chladičem, obsahující dimethyloformamid (10,737 ml), uhličitán draselný (3,264 g) a uhličitán cesný (2,303 g). Reakce byla spuštěna přidávkem 2-chloracetylchloridu (1,455 g; 12,9 mmol) a zahřáta k bodu varu. Po 12 h zahřívání byla reakce zkontrolována pomocí tenkovrstvé chromatografie (SiO₂, EtOAc/Hexan 1:5) a reakční směs byla odpařena na vakuové rotační odparce do sucha (50 mbar, 65 °C). Vzniklý odparek byl extrahován dichlormetanem (3 × 250 ml) a vodou (3 × 250 ml). Spojené organické frakce byly vysušeny bezvodým síranem sodným a odpařeny na odparce do sucha (550 mbar; 55 °C). Vzniklý odparek byl adsobován na silikagel a separován pomocí kolonové

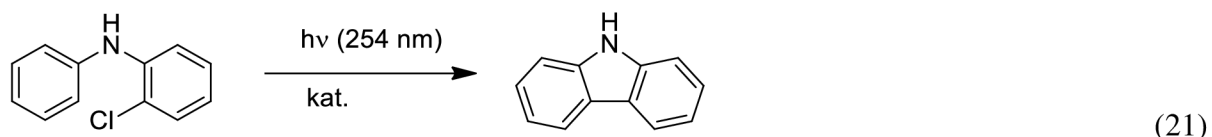
chromatografie (SiO₂; EtOAc/hexan 1:5) viz. **obrázek č.10**. Čistota a identita produktu byla sledována pomocí GC/MS. Takto získaný 2-chlor-*N*-fenyl-anilinu byl hnědý olej. Výtěžek 64 %.



Obrázek č.10 - Kapalinová chromatografická kolona.

3.5 Cyklizace 2-chlor-*N*-fenylanilinu

Pro ověření validity fotokatalýzy byl nejdříve proveden 24 h experiment pouze s dioxanem (50 ml) a 2-chlor-*N*-fenyl-anilinem (11,5 mg), který potvrdil, že se během 24 hodin 2-chlor-*N*-fenyl-anilinu změní pod UV lampou karbazol viz. rovnice 21.



Průběh experimentů pro Sm₂O₃, Er₂O₃ a Gd₂O₃:

Dioxan (50 ml) byl společně s 2-chlor-*N*-fenyl-anilinem (142,5 mg) a vybranými oxidy lanthanoidů (50 mg a 100 mg) předložen do odměrných baněk (100 ml). Roztoky s množstvím 50 mg a 100 mg vybraných oxidů lanthanoidů jako katalyzátorů byly podrobeny 24 h experimentu v boxu se zvýšenou vnitřní odrazivostí pod UV zářičem (254 nm).

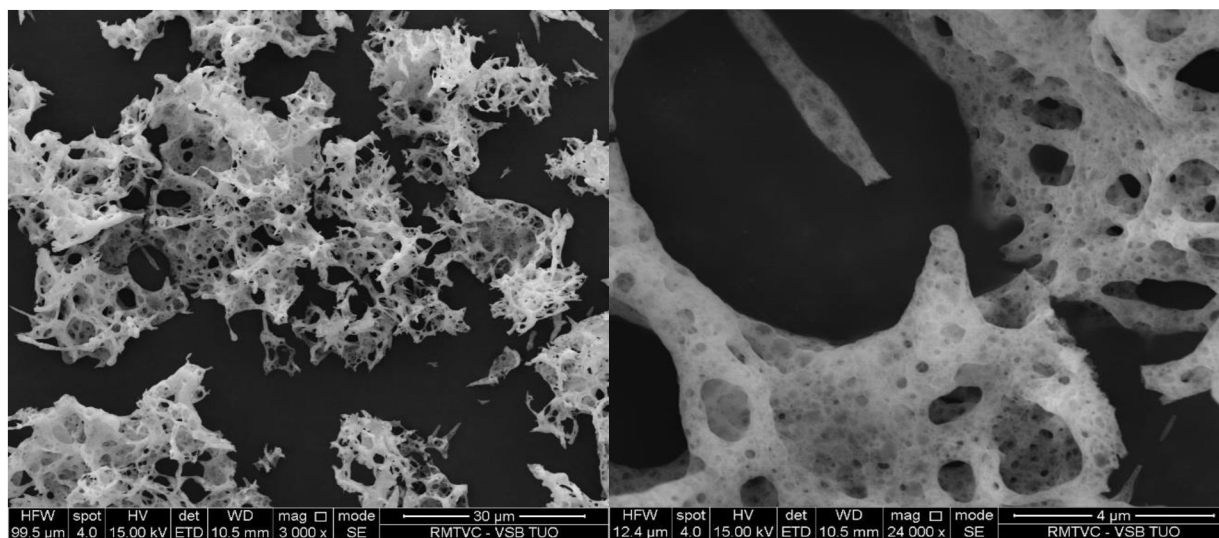
4. Výsledky a diskuze

4.1 Charakterizace vybraných oxidů lanthanoidů

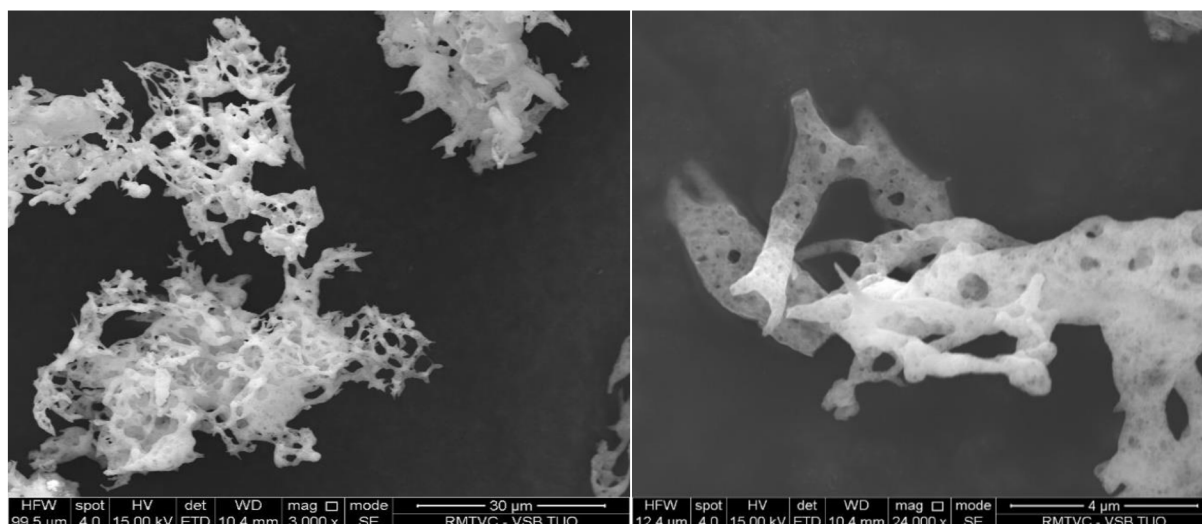
4.1.1 SEM a EDS analýza

Připravené nanočástice oxidů lanthanoidů byly podrobeny několika charakterizačním metodám. Nejprve byly nanočástice podrobeny charakterizaci pomocí metody BET na přístroji AUTOSORB IQ od společnosti Quantachrome Instruments, kde pro Sm_2O_3 byla stanovena specifická plocha povrchu $70,329 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$, pro Gd_2O_3 $68,006 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ a pro Er_2O_3 $42,025 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$. Jako charakterizační plyn byl použit dusík.

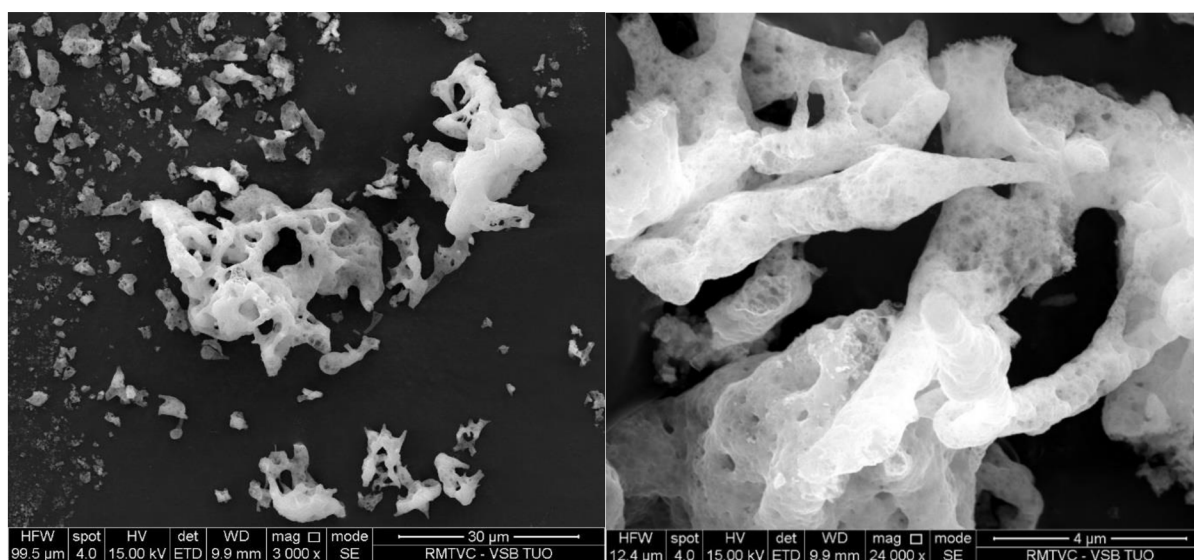
Dále byly nanočástice charakterizovány pomocí SEM a EDS. Ze snímků pořízených skenovacího elektronového mikroskopu viz. **obrázky č. 11,12,13** je patrné, že nanokrystaly syntetizovaných oxidů lanthanoidů tvoří velké shluky, což lze vysvětlit pomocí působení elektrostatických sil mezi jednotlivými nanokrystaly. Při menším zvětšení je viditelné, že se materiály jeví jako meso – a makro – porézní pěna.



Obrázek č.11 - Snímky Er_2O_3 pořízené pomocí SEM, při různém zvětšení.

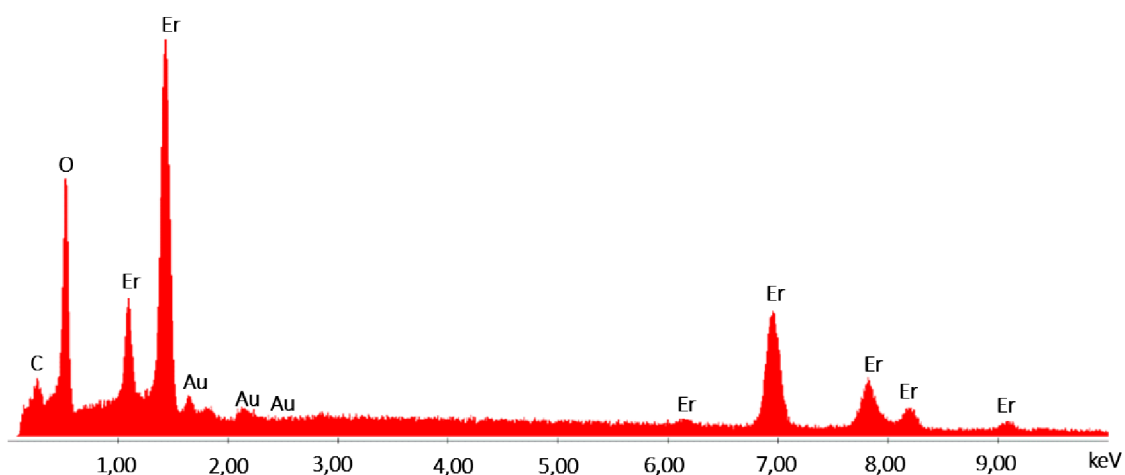


Obrázek č.12 - Snímky Sm_2O_3 pořízené pomocí SEM, při různém zvětšení.

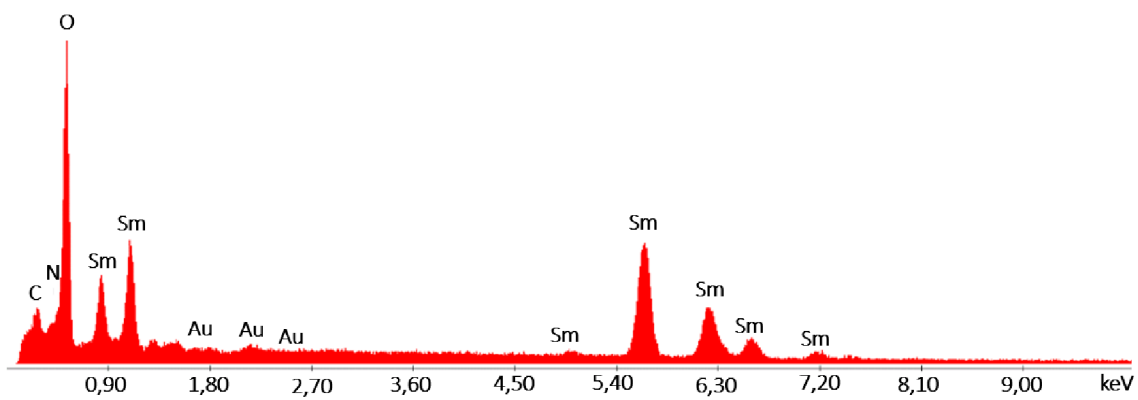


Obrázek č.13 - Snímky Gd_2O_3 pořízené pomocí SEM, při různém zvětšení.

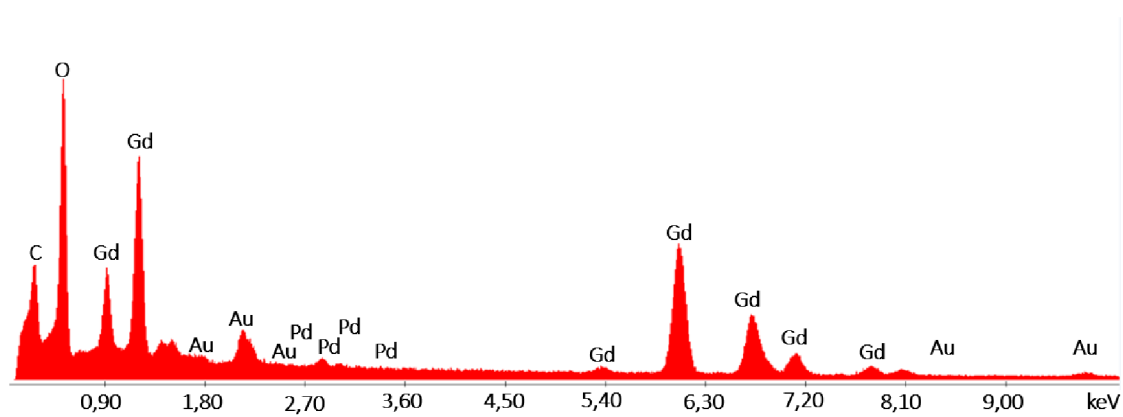
Pomocí provedené EDS analýzy, na **obrázcích č.14,15,16** bylo potvrzeno elementární složení jednotlivých nanomateriálů. Přítomnost zlata ve spektru je způsobena naprášením vzorku tenkou vrstvou.



Obrázek č.14 - Záznam EDS pro vzorek Er_2O_3 .



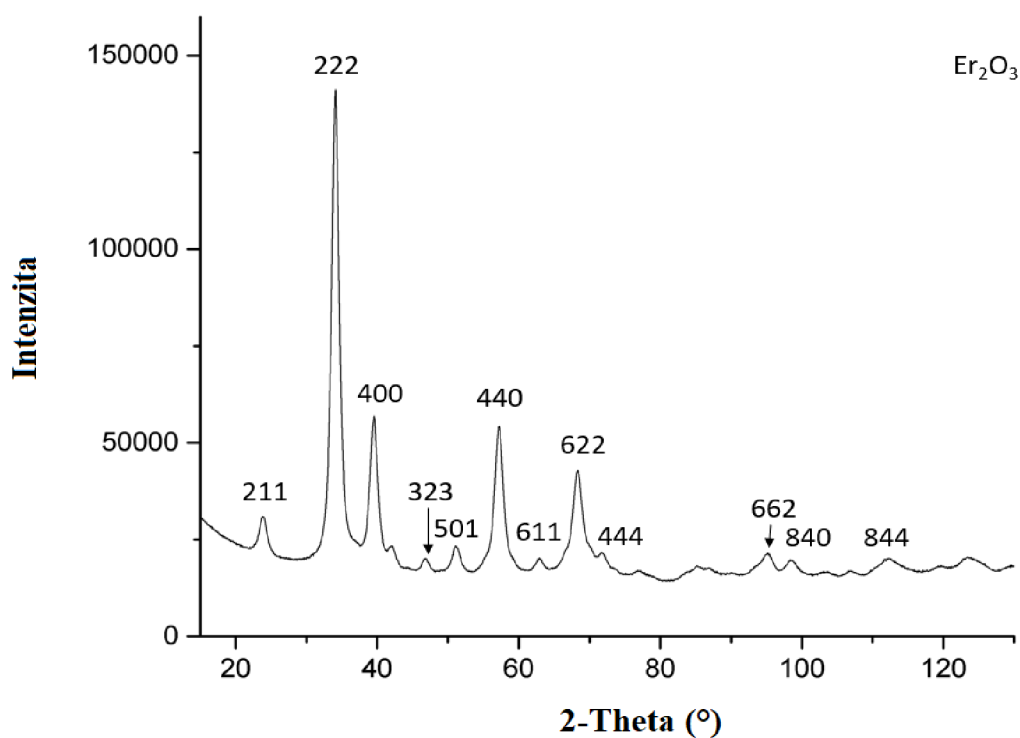
Obrázek č.15 - Záznam EDS pro vzorek Sm_2O_3 .



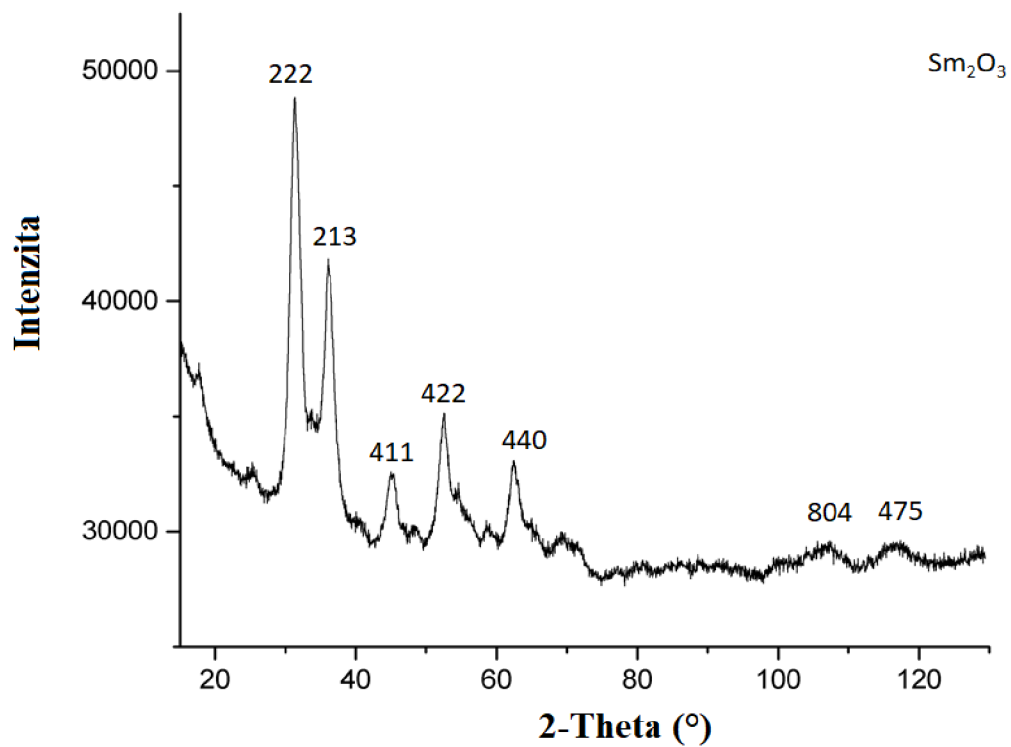
Obrázek č.16 - Záznam EDS pro vzorek Gd_2O_3 .

4.1.2 Rentgenová difrakční analýza

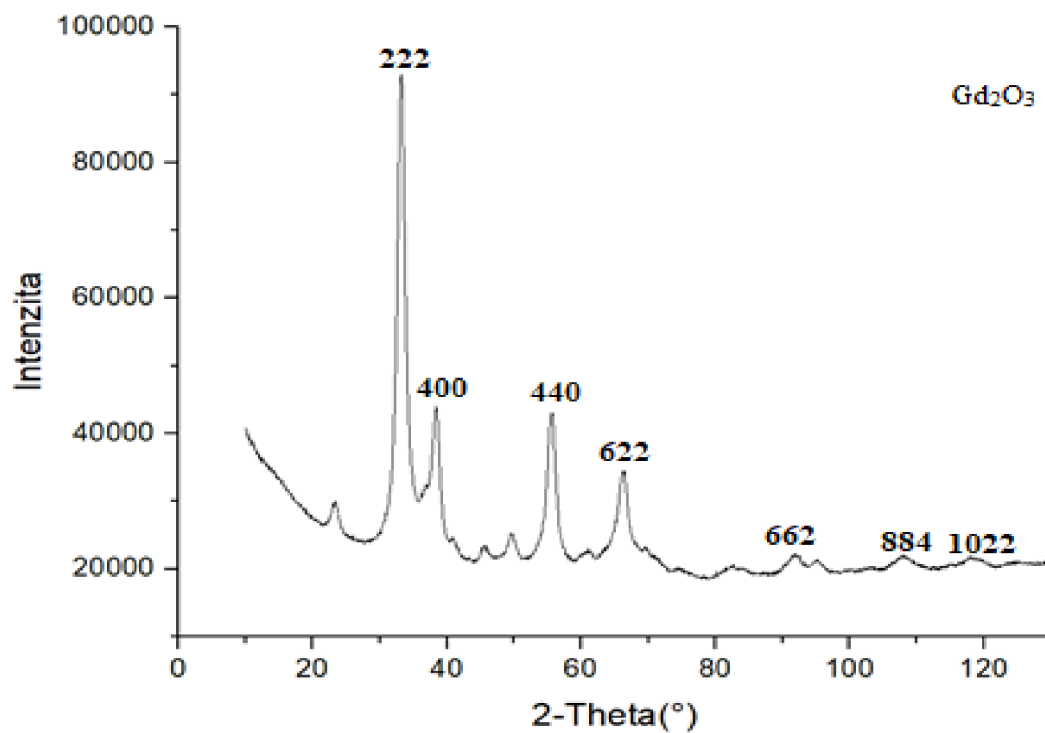
Rentgenová difrakční analýza (XRD), byla použita pro analýzu připravených vzorků. Analýza byla provedena na rentgenovém difraktometru Bruker D8 ADVANCE powder diffractometer v Braggově-Brentanově parafookusačním uspořádání s polohově citlivým detektorem LYNXEYE v 1D režimu a s úhlovým otevřením $2,943^\circ$. Používaný difraktometr využívá Co rentgenovou trubici jako zdroj záření. Průběh měření byl za konstantních podmínek napětí 35 kV a proudu 40 mA v rozsahu $10 - 130^\circ$ s krokem $0,05^\circ/s$. Dále byla použita divergentní štěrbinu 0,6 mm, axiální Sollerova štěrbinu $2,5^\circ$ na primární dráze paprsku, Fe K β filtr a $2,5^\circ$ axiální Sollerovy štěrbinu na sekundární dráze paprsku.



Obrázek č.17 – Difrakční záznam Er_2O_3 .



Obrázek č.18 – Difrakční záznam Sm₂O₃.



Obrázek č.19 – Difrakční záznam Gd₂O₃.

XRD analýza potvrdila přítomnost Gd_2O_3 , Sm_2O_3 a Er_2O_3 s kubickou krystalovou strukturou jakožto jedinou fází přítomnou v každém z připravených vzorků. Žádné další reflexe indikující jiné fáze nejsou ze záznamů patrné, což značí čistotu připravených materiálů. Čtyři významné interference odpovídající krystalovým rovinám (222), (400), (440) a (622) byly detekovány v difrakčních záznamech jednotlivých vzorků, viz. **obrázky č. 17,18,19**.

Následně pomocí Rietveldovy analýzy byla stanovena velikost domén pro:

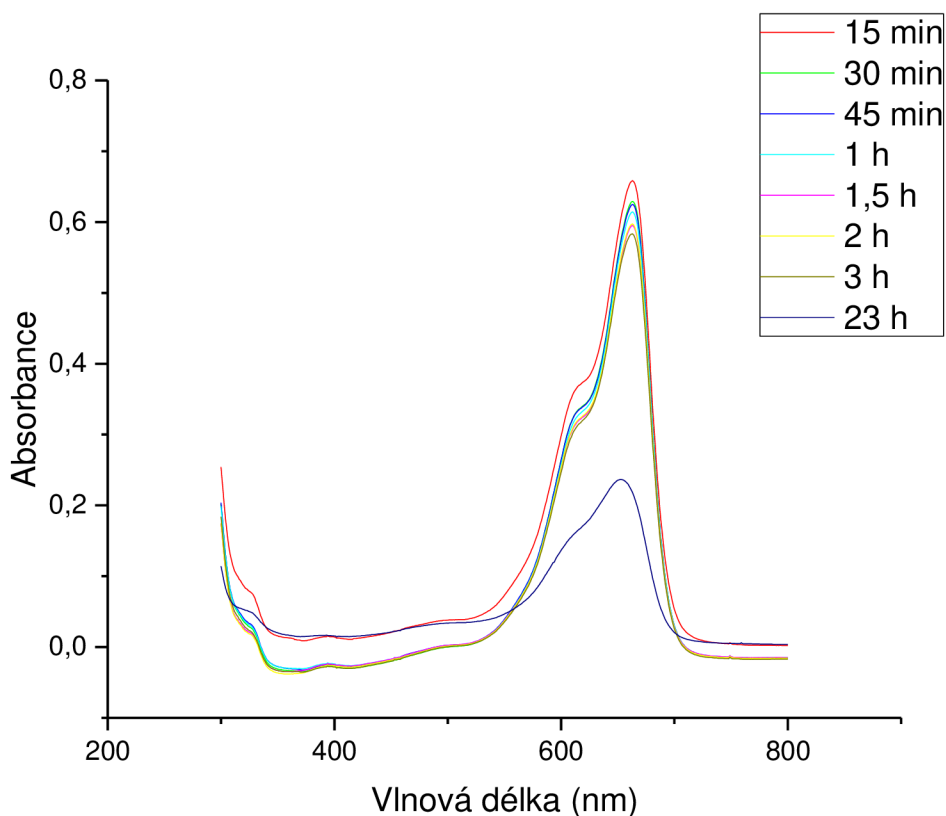
- Sm_2O_3 -100 nm
- Er_2O_3 - 111,6 nm
- Gd_2O_3 - 94 nm

4.2. Vyhodnocení koncentrací měřeného roztoku

Pomocí dat získaných z UV-VIS spektrometru viz. **tabulky č. 4,5,6,7,8,9,10** byly sestrojeny **grafy č. 2,3,4,5,6,7,8**, ze kterých byla zjištěna procentuální degradaci MB v čase.

4.2.1 MB po 23 h experimentu pod UV zářičem

Pro ověření fotokatalytické aktivity nanočástic vybraných oxidů lanthanoidů byl nejprve proveden 23 h fotolytický experiment s 50 ml $7,5 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku MB. Výsledný rozklad MB pod UV zářičem (254 nm), který můžeme vidět v **grafu č.2** a **tabulce č.4**. Odběry probíhaly v tomto pořadí: 4 × po 15 minutách, 2 × po 30 minutách, 1 × po hodině a 1 × po 23 hodinách. Tento roztok byl poté vložen do plastové kyvety a změřen na UV-VIS spektrofotometru.



Graf č.2 – Experiment blank pod UV (254 nm) po dobu 23 h.

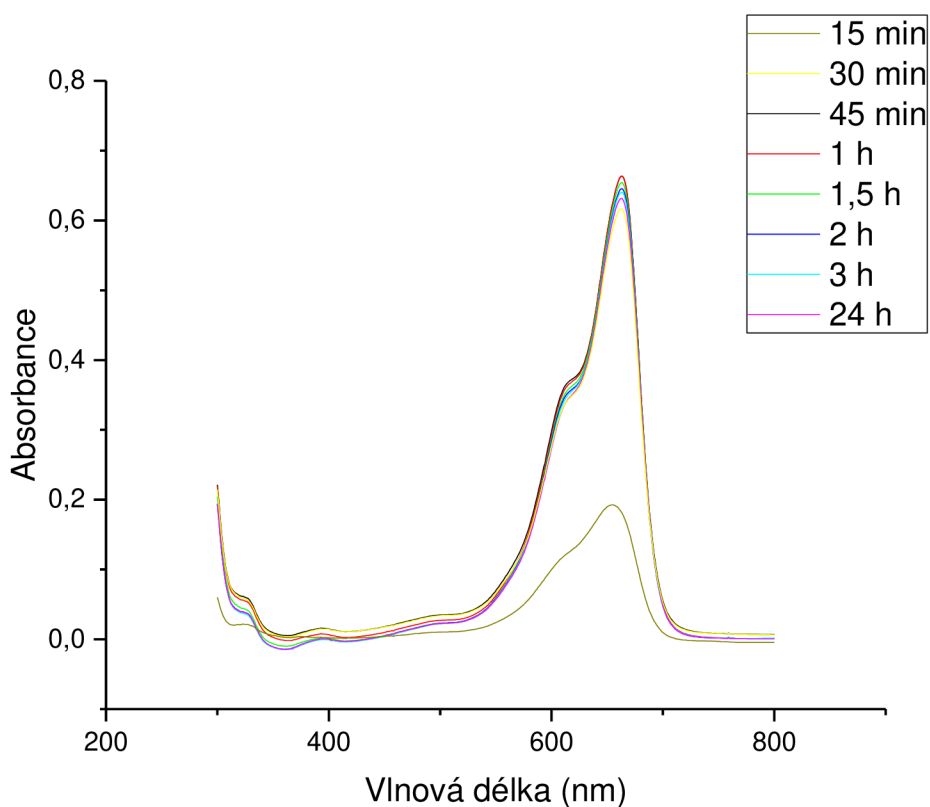
Tabulka č.4 – Experiment blank pod UV (254 nm) po dobu 23 h.

Odběr	Čas [h]	Absorbance	koncentrace	Konverze [%]
1	0	0,6465	8,1308	0,00
2	0,25	0,6584	8,2929	-1,99
3	0,5	0,6292	7,8951	2,90
4	0,75	0,6248	7,8351	3,64
5	1	0,6144	7,6935	5,38
6	1,5	0,5951	7,4305	8,61
7	2	0,5973	7,4605	8,24
8	3	0,6162	7,7180	5,08
9	23	0,2800	3,1376	61,41

Z **grafu č.2** a **tabulky č.4** je patrné, že probíhá fotolytický rozklad MB působením UV záření bez přítomnosti fotokatalyzátoru.

4.2.2 MB po 24 h experimentu pod UV zářičem s katalyzátorem Sm₂O₃

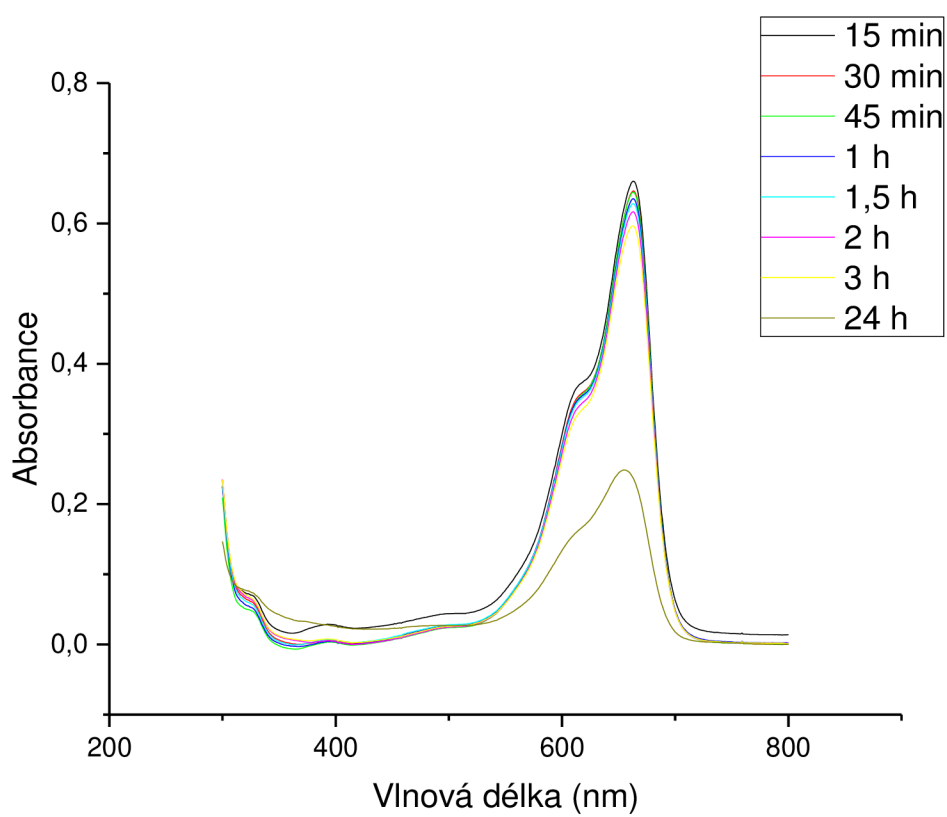
Pro ověření fotokatalytické aktivity nanočástic Sm₂O₃ bylo použito 50 ml 7,5 μmol·l⁻¹ roztoku MB. Navážky Sm₂O₃ jako katalyzátoru byly 50 mg a 100 mg. Výsledky degradace MB v průběhu experimentu fotokatalýzy můžeme pozorovat v **grafech č.3, 4** a v **tabulkách č.5, 6**. Odběry probíhaly v tomto pořadí: 4 × po 15 minutách, 2 × po 30 minutách, 1 × po hodině a 1 × po 24 hodinách. Po každém odběru se pomocí pipety vzorek přesunul do 3 plastových ampulek a vložil do centrifugy, kde se během 10 minut při 35000 otáčkách oddělil katalyzátor od roztoku. Tento roztok byl poté vložen do plastové kyvety a změřen na UV-VIS spektrofotometru.



Graf č.3 – 50 mg katalyzátoru Sm₂O₃ pod UV (254 nm) po dobu 24 h.

Tabulka č.5 – Experiment po dobu 24 h, 50 mg katalyzátoru Sm_2O_3 .

Odběr	Čas [h]	Absorbance	koncentrace	Konverze [%]
1	0	0,664	8,3692	0,00
2	0,25	0,6636	8,3638	0,07
3	0,5	0,6636	8,3638	0,07
4	0,75	0,6543	8,2371	1,58
5	1	0,6454	8,1158	3,03
6	1,5	0,6405	8,0490	3,83
7	2	0,6317	7,9292	5,26
8	3	0,6167	7,7248	7,70
9	24	0,193	1,9455	76,75



Graf č.4 – Experiment po dobu 24 h, 100 mg katalyzátoru Sm_2O_3 .

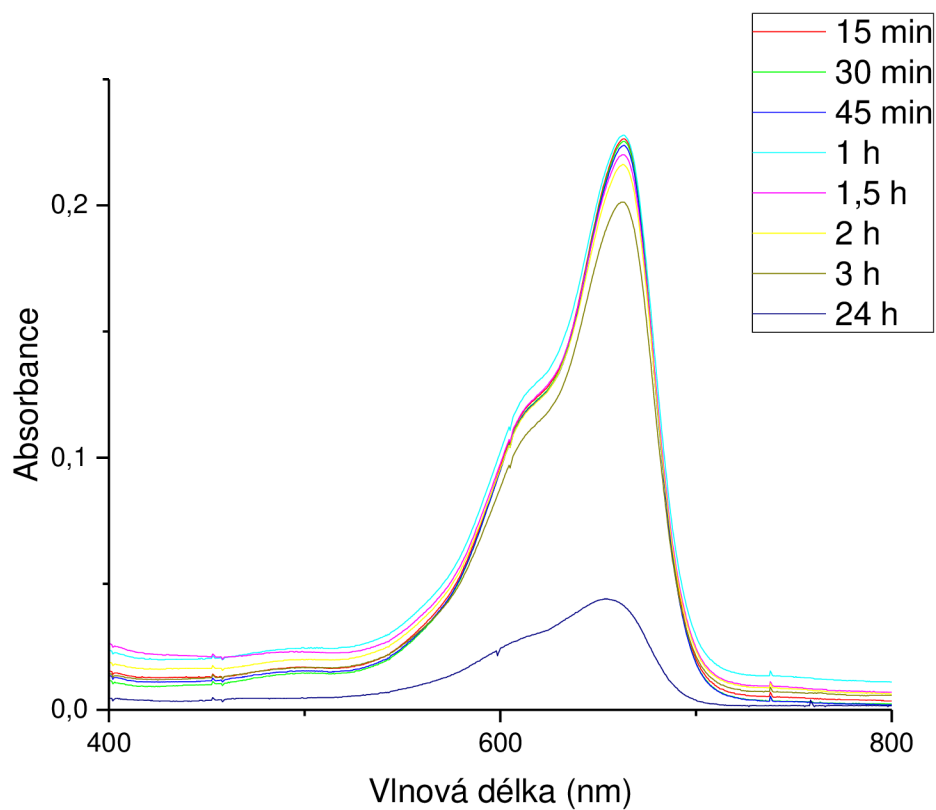
Tabulka č.6 – Experiment po dobu 24 h, 100 mg katalyzátoru Sm₂O₃.

Odběr	Čas [h]	Absorbance	koncentrace	Konverze [%]
1	0	0,6612	8,3311	0,00
2	0,25	0,6602	8,3174	0,16
3	0,5	0,6464	8,1294	2,42
4	0,75	0,6444	8,1022	2,75
5	1	0,6353	7,9782	4,24
6	1,5	0,6283	7,8828	5,38
7	2	0,6167	7,7248	7,28
8	3	0,5964	7,4482	10,60
9	24	0,2488	2,7125	67,44

Po 24 h experimentu 50 ml roztoku MB s 50 mg a 100 mg Sm₂O₃ pod UV lampou v boxu se zvýšenou odrazivostí je patrné, že nanočástice Sm₂O₃ působí jako slabý katalyzátor. Pozoruhodné zjištění je, že nanočástice Sm₂O₃ v koncentraci 50 mg působily jako lepší katalyzátor než nanočástice Sm₂O₃ v koncentraci 100 mg.

4.2.3 MB po 24 h experimentu pod UV zářičem s katalyzátorem Gd₂O₃

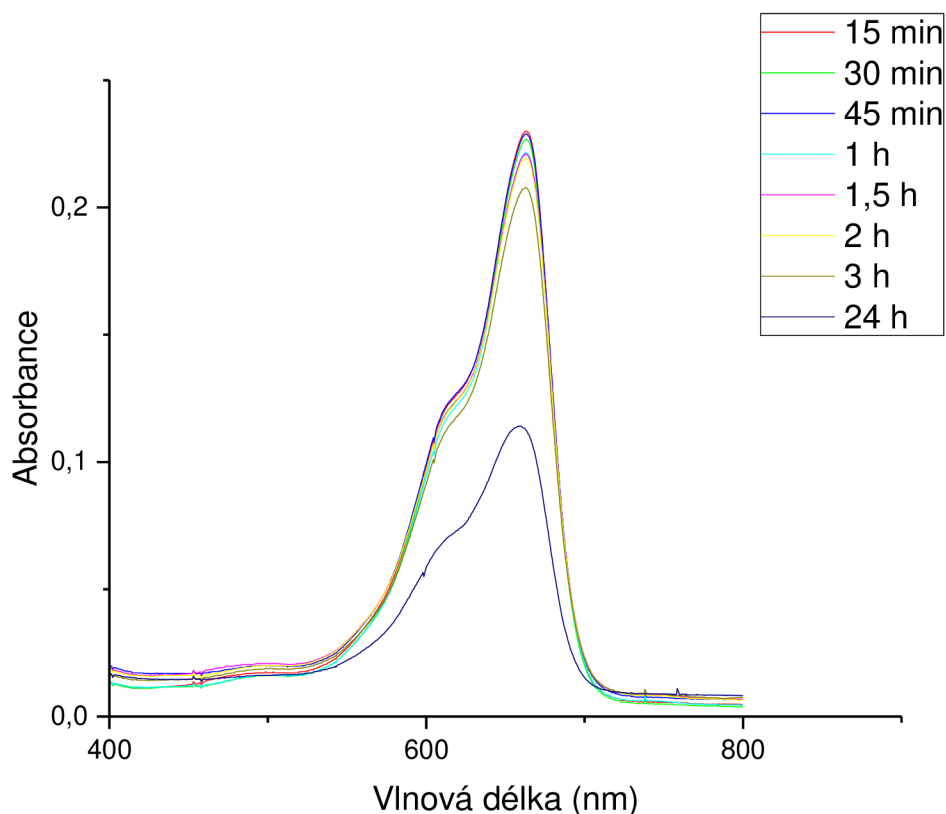
Pro ověření fotokatalytické aktivity nanočástic Gd₂O₃ bylo použito 50 ml 7,5 μmol·l⁻¹ roztoku MB. Navážky Gd₂O₃ jako katalyzátoru byly 50 mg a 100 mg. V **grafech č.5, 6 a tabulkách č.7, 8** můžeme pozorovat degradaci MB v průběhu 24hodinového fotokatalytického experimentu. Odběry probíhaly v tomto pořadí: 4 × po 15 minutách, 2 × po 30 minutách, 1 × po hodině a 1 × po 24 hodinách. Po každém odběru se pomocí pipety vzorek přesunul do 3 plastových ampulek a vložil do centrifugy, kde se během 10 minut při 35000 otáčkách oddělil katalyzátor od roztoku. Tento roztok byl poté vložen do plastové kyvety a změřen na UV-VIS spektrofotometru.



Graf č.5 – Experiment pod UV (254 nm) po dobu 24 h, 50 mg katalyzátoru Gd_2O_3 .

Tabulka č.7 – Experiment pod UV (254 nm) po dobu 24 h, 50 mg katalyzátoru Gd_2O_3 .

Odběr	Čas [h]	Absorbance	koncentrace	Konverze [%]
1	0	0,2251	2,4074	0,00
2	0,25	0,2264	2,3924	1,51
3	0,5	0,2253	2,3719	2,12
4	0,75	0,2238	2,4278	2,95
5	1	0,2279	2,3215	0,67
6	1,5	0,2201	2,2698	5,02
7	2	0,2163	2,0654	7,13
8	3	0,2013	-0,0763	15,50
9	24	0,0441	2,4441	103,12



Graf č.6 – Experiment pod UV (254 nm) po dobu 24 h, 100 mg katalyzátoru Gd_2O_3 .

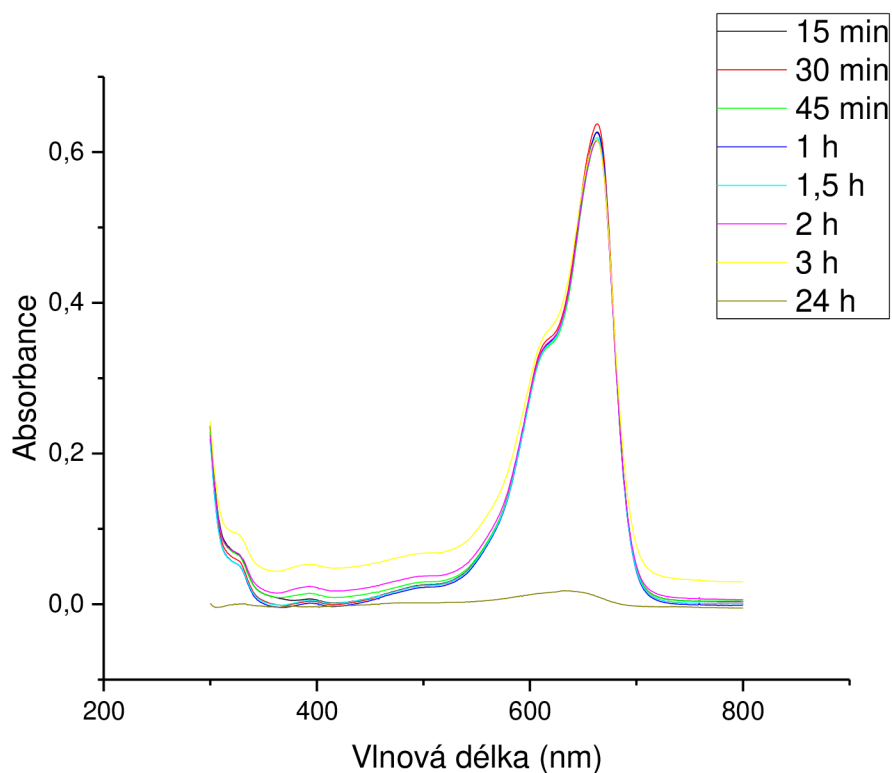
Tabulka č.8 – Experiment pod UV (254 nm) po dobu 24 h, 100 mg katalyzátoru Gd_2O_3 .

Odběr	Čas [h]	Absorbance	koncentrace	Konverze [%]
1	0	0,2314	2,475477	0,00
2	0,25	0,2300	2,456403	0,77
3	0,5	0,2268	2,412807	2,53
4	0,75	0,2289	2,441417	1,38
5	1	0,2216	2,341962	5,39
6	1,5	0,2212	2,336512	5,61
7	2	0,2192	2,309264	6,71
8	3	0,2078	2,153951	12,99
9	24	0,1141	0,877384	64,56

Po 24 h experimentu 50 ml roztoku MB s 50 mg a 100 mg Gd_2O_3 pod UV lampou v boxu se zvýšenou odrazivostí je možné konstatovat, že nanočástice Gd_2O_3 působí jako katalyzátor, který výrazně ovlivňuje průběh reakce. Významné zjištění je, že nanočástice Gd_2O_3 v koncentraci 50 mg působily téměř jako $2 \times$ lepší katalyzátor než nanočástice Gd_2O_3 v koncentraci 100 mg.

4.2.4 MB po 24 h experimentu pod UV zářičem s katalyzátorem Er₂O₃

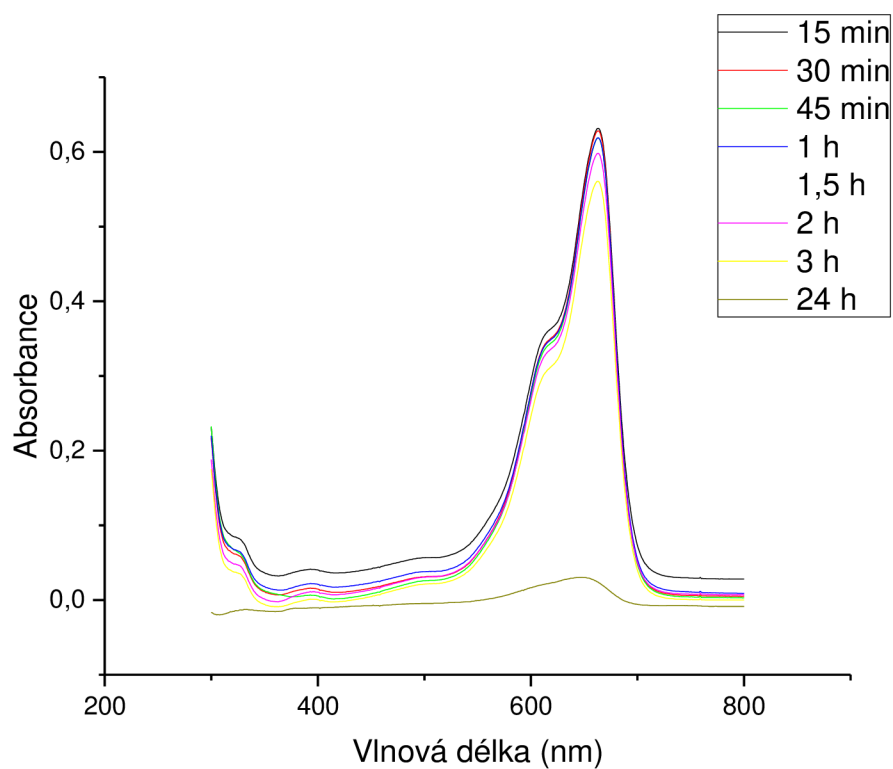
Pro ověření fotokatalytické aktivity nanočástic Er₂O₃ bylo použito 50 ml 7,5 μmol·l⁻¹ roztoku MB. Navážky Er₂O₃ jako katalyzátoru byly 50 mg a 100 mg. Na **grafech č.7,8** a **tabulkách č.9,10** můžeme pozorovat degradaci MB v průběhu 24hodinového fotokatalytického experimentu. Odběry probíhaly v tomto pořadí: 4 × po 15 minutách, 2 × po 30 minutách, 1 × po hodině a 1 × po 24 hodinách. Po každém odběru se pomocí pipety vzorek přesunul do 3 plastových ampulek a vložil do centrifugy, kde se během 10 minut při 35000 otáčkách oddělil katalyzátor od roztoku. Tento roztok byl poté vložen do plastové kyvety a změřen na přístroji UV-VIS spektrofotometru.



Graf č.7 – Experiment pod UV (254 nm) po dobu 24 h, 50 mg katalyzátoru Er₂O₃.

Tabulka č.9 – Experiment pod UV (254 nm) po dobu 24 h, 50 mg katalyzátoru Er₂O₃.

Odběr	Čas [h]	Absorbance	koncentrace	Konverze [%]
1	0	0,6281	7,8801	0,00
2	0,25	0,6267	8,3638	0,24
3	0,5	0,6376	8,3638	-1,64
4	0,75	0,6167	8,2371	1,97
5	1	0,6261	8,1158	0,35
6	1,5	0,6195	8,0490	1,49
7	2	0,6151	7,9292	2,25
8	3	0,6162	7,7248	2,06
9	24	0,018	7,8801	105,50



Graf č.8 – Experiment pod UV (254 nm) po dobu 24 h, 100 mg katalyzátoru Er₂O₃.

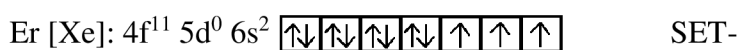
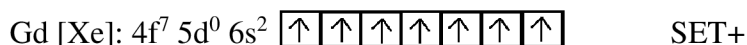
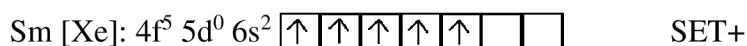
Tabulka č.10 – Experiment pod UV (254 nm) po dobu 24 h, 100 mg katalyzátoru Er₂O₃.

Odběr	Čas [h]	Absorbance	koncentrace	Konverze [%]
1	0	0,6351	7,9755	0,00
2	0,25	0,6317	7,9292	0,58
3	0,5	0,6283	7,8828	1,16
4	0,75	0,6188	7,7534	2,78
5	1	0,619	7,7561	2,75
6	1,5	0,6019	7,5232	5,67
7	2	0,5981	7,4714	6,32
8	3	0,3619	4,2534	46,67
9	24	0,0304	-0,2629	103,30

Po 24 h experimentu 50 ml roztoku MB s 50 mg a 100 mg Er₂O₃ pod UV lampou v boxu se zvýšenou odrazivostí se ukazuje, že nanočástice Er₂O₃ působí jako účinný katalyzátor. Zajímavé zjištění je, že nanočástice Er₂O₃ v koncentraci 50 mg působily téměř stejně účinně jako nanočástice Er₂O₃ v koncentraci 100 mg.

4.3 Fotokatalytická aktivita vybraných oxidů lanthanoidů

Jako nejlepší katalyzátor se dle **tabulek č.4-10** a **grafů č.2-8** pro tyto experimenty jeví Er₂O₃. SET+/- je možným vysvětlením toho proč Er₂O₃ nejlépe fotokatalyzuje. Samarium a erbium jsou SET+, zatímco erbium je SET-, což můžeme vidět na znázornění níže:

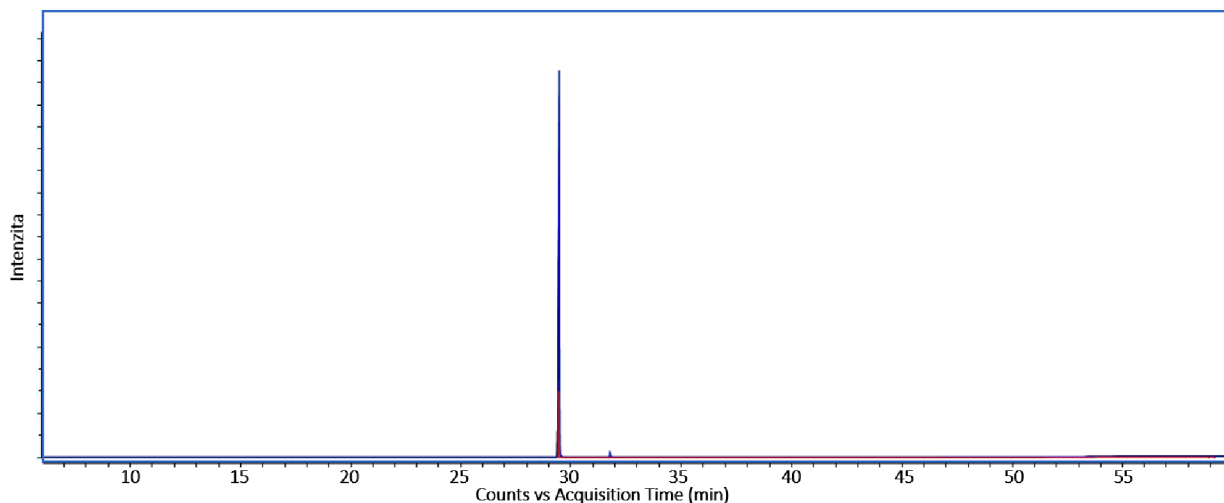


Důležité je také zmínit, že voda přijímá elektrony špatně, z důvodu zaplnění orbitalů, zatímco celá molekula MB je radikál a má vakantní orbital, kde chybí elektron, a proto tam může erbium, které je SET- přesunout elektron, což může započít sekvenci rozkladu barviva. Také je patrné, že na konci všech 24hodinových experimentu má vzorek s 50 mg katalyzátoru větší konverzi, než vzorek se 100 mg katalyzátoru. Vysvětlení tohoto jevu může být to, že se MB naadsorbovala na katalyzátor a díky tomu menší koncentrace měla rychlejší fotodegradaci. Desorbce bude v tomto případě limitujícím krokem fotodegradace.

4.4 Vyhodnocení cyklizace 2-chlor-*N*-fenylanilinu v dioxanu

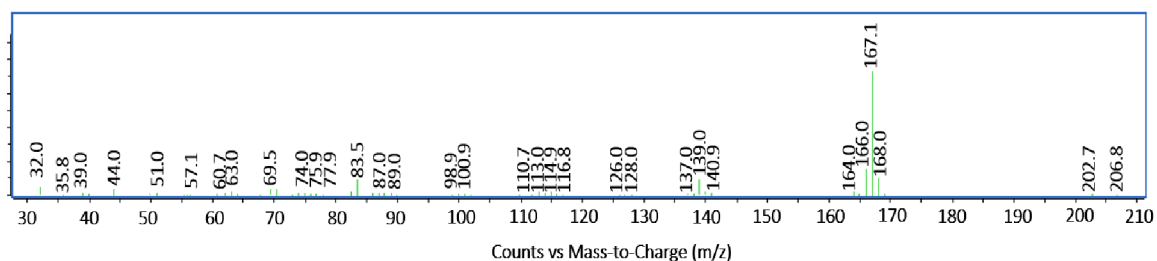
4.4.1 Cyklizace 2-chlor-*N*-fenylanilinu bez přítomnosti katalyzátorů

Chromatografický záznam zachycených látek v experimentu po 24 hodnách nekatalytického experimentu s použitím dioxanu jako rozpouštědla je zobrazen na **grafu č.9**.



Graf č.9 - Chromatografický záznam zachycených látek v experimentu po 24 hodnách.

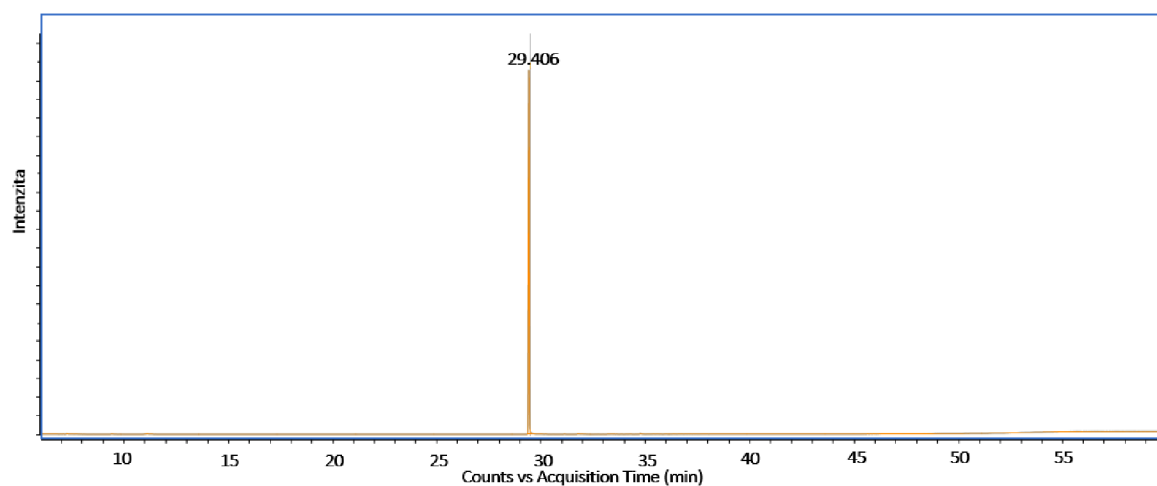
V čase přibližně 29,5 min. je vidět velký pík odpovídající výchozí látce 2-chlor-*N*-fenylanilinu, v čase přibližně 32 min. pak menší pík, jehož hmotnostní spektrum je zobrazeno na **grafu č.10**. Tato látka dle očekávání odpovídá karbazolu. Poměr ploch píků je přibližně 0,01, což znamená, že konverze nekatalyzovaného děje nepřevyšuje 1 %.



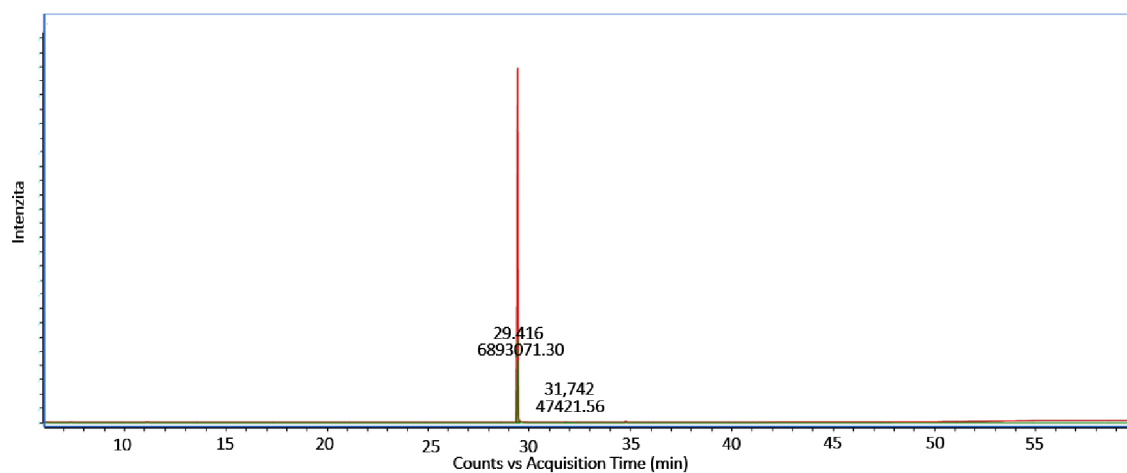
Graf č.10 – Hmotnostní spektrum zachycených látek.

4.4.2 Cyklizace 2-chlor-*N*-fenylanilinu za přítomnosti připravených katalyzátorů Sm₂O₃ a Er₂O₃

V žádné kombinaci použitého rozpouštědla a katalyzátoru se nepodařilo po 24 h najít vyšší konverzi 2-chlor-*N*-fenylanilinu na karbazol, žádné jiné produkty v reakčních směsích nebyly detekovány. Reprezentativní výsledné chromatogramy jsou zachycené na **grafech č.11 až 12**. Experimenty pro Gd₂O₃ nebyly provedeny z důvodu finanční a časové náročnosti, dalším důvodem bylo již prokázání nekatalytických vlastností Sm₂O₃ a Er₂O₃, které mají velmi podobné vlastnosti.



Graf č.11 – Sm₂O₃ (50 mg) v dioxanu po 24 h.



Graf č.12 - Er₂O₃ (25 mg) v dioxanu po 24 h, konverze nižší než 0,5 %.

5. Závěr

Na základě literární rešerše byly připraveny katalyzátory na bázi nanostrukturovaných oxidů kovů vzácných zemin glycin-nitrátovým procesem. Pro experimenty v této diplomové práci byly nanokrystalické oxidy lanthanoidů (Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3) připraveny pomocí metody tepelného rozkladu komplexů solí lanthanoidů ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a $0,5 \text{ mmol}^{-1}$ roztok $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (glycin). Syntéza nanočástic probíhala při teplotě $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a vzniklé prášky byly charakterizovány pomocí SEM s EDS analýzou, práškové rentgenové difrakce a metodou BET.

Z dat ze SEM bylo patrné, že nanokrystaly vybraných oxidů lanthanoidů tvoří velké shluky, díky pomoci působení elektrostatických sil. Při menším zvětšení se připravené nanomateriály jeví jako porézní pěna. EDS analýza potvrdila elementární složení připravených materiálů. Dále bylo za pomoci práškové rentgenové difrakce potvrzeno, že byly připraveny nanokrystaly Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 , u kterých byla stanovena velikost domén pro Sm_2O_3 100 nm, Gd_2O_3 94 nm a Er_2O_3 111,6 nm. Pomocí metody BET byla stanovena specifická plocha povrchu pro Sm_2O_3 $70,329 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$, pro Gd_2O_3 $68,006 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ a pro Er_2O_3 $42,025 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$.

V další fázi experimentálního řešení práce byla studována fotokatalytická aktivita připravených nanostrukturovaných oxidů. Jako modelová reakce byla použita fotodegradace methylenové modři. Následně byla prováděna cyklizace 2-chlor-*N*-fenylanilinu v dioxanu.

První výsledky experimentů prokazují, že UV záření (254 nm) samo o sobě způsobuje fotolytický rozklad methylenové modři. Následně byla hodnocena fotodegradační účinnost připravených nanostrukturovaných oxidů pro navážky 50 mg a 100 mg. Srovnání fotodegradační účinnosti je následující: $\text{Sm}_2\text{O}_3 < \text{Gd}_2\text{O}_3 < \text{Er}_2\text{O}_3$. Zajímavostí bylo, že u všech výše uvedených nanokrystalů lanthanoidů byla fotodegradace mnohem účinnější pro navážky s 50 mg, než pro vzorky se 100 mg katalyzátoru. Vysvětlení tohoto jevu může být to, že se MB naadsorbovala na katalyzátor a desorbce probíhala pomalu, díky tomu při použití nižší koncentrace katalyzátoru došlo k rychlejší fotodegradaci MB.

Závěrečná část experimentů byla zaměřena na cyklizaci 2-chlor-*N*-fenylanilinu v dioxanu za přidání vybraných oxidů lanthanoidů jako katalyzátorů. V prvním experimentu pro ověření validnosti fotokatalýzy pouze s dioxanem a 2-chlor-*N*-fenyl-anilinu bylo potvrzeno,

že se během 24 hodin 2-chlor-*N*-fenyl-anilinu změní pod UV lampou na karbazol. Následně byly provedeny fotokatalytické experimenty, kde byly k reakci přidány jako katalyzátory připravené oxidy lanthanoidů v navážkách 50 mg a 100 mg. V žádném z prováděných experimentů se nepodařilo po 24 h najít vyšší konverzi 2-chlor-*N*-fenylanilinu na karbazol, než v prvotním experimentu přeměny 2-chlor-*N*-fenylanilinu na karbazol bez použití katalyzátorů. Žádné jiné produkty v reakčních směsích nebyly detekovány. Přeměna 2-chlor-*N*-fenyl-anilinu na karbazol s použitím syntetizovaných nanokrystalů byla na hranici detekovatelnosti a spíše se jeví nanokrystaly jako fotoinhibitory, jež reakci, která probíhá samovolně velmi obtížně ještě inhibují místo toho, aby ji katalyzovaly.

Z výše uvedených experimentů vyplývá, že připravené oxidy lanthanoidů (Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3) prokazatelně fungují jako katalyzátory pro degradaci MB. V reakci s 2-chlor-*N*-fenylanilinem v dioxanu se katalyzovat cyklizaci nepodařilo. Důležité je poznamenat, že efektivitu katalýzy ovlivňuje množství katalyzátoru a ozařována plocha pod UV lampou. Pro zlepšení efektivity a celkové optimalizace těchto fotokatalytických reakcí je zapotřebí dalších testů.

Reference

- [1] SHARMA, Vishal, Sonal CHOUDHARY, Priyanka MANKOTIA, Amrita KUMARI, Kashma SHARMA, Rakesh SEHGAL and Vijay KUMAR. Nanoparticles as fingerprint sensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2021, **143**, 116378 [accessed. 2022-01-04]. ISSN 0165-9936. Available at: doi:10.1016/J.TRAC.2021.116378
- [2] KREYLING, W. G., M. SEMMLER, F. ERBE, P. MAYER, S. TAKENAKA, H. SCHULZ, G. OBERDÖRSTER and A. ZIESENIS. TRANSLOCATION OF ULTRAFINE INSOLUBLE IRIIDIUM PARTICLES FROM LUNG EPITHELIUM TO EXTRAPULMONARY ORGANS IS SIZE DEPENDENT BUT VERY LOW. <https://doi.org/10.1080/00984100290071649> [online]. 2011, **65**(20), 1513–1530 [accessed. 2022-01-04]. ISSN 15287394. Available at: doi:10.1080/00984100290071649
- [3] IKRAM, Muhammad, Mahak RASHID, Ali HAIDER, Sadia NAZ, Junaid HAIDER, Ali RAZA, M. T. ANSAR, Mohammad Kashif UDDIN, Nageh M. ALI, Sameh S. AHMED, Muhammad IMRAN, Sobia DILPAZIR, Qasim KHAN and Muhammad MAQBOOL. A review of photocatalytic characterization, and environmental cleaning, of metal oxide nanostructured materials. *Sustainable Materials and Technologies* [online]. 2021, **30**, e00343 [accessed. 2022-01-04]. ISSN 2214-9937. Available at: doi:10.1016/J.SUSMAT.2021.E00343
- [4] DUSHYANTHA, Nimila, Nadeera BATAPOLA, I. M.S.K. ILANKOON, Sudath ROHITHA, Ranjith PREMASIRI, Bandara ABEYSINGHE, Nalin RATNAYAKE and Kithsiri DISSANAYAKE. *The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production* [online]. B.m.: Elsevier B.V. 1. July 2020 [accessed. 2021-04-03]. ISSN 01691368. Available at: doi:10.1016/j.oregeorev.2020.103521
- [5] DEBLONDE, Gauthier J.P. Spectrophotometric methods to probe the solution chemistry of lanthanide complexes with macromolecules. *Methods in Enzymology* [online]. 2021, **651**, 1–22 [accessed. 2021-08-07]. ISSN 0076-6879. Available at: doi:10.1016/BS.MIE.2020.12.012
- [6] ANSARI, Anees A., Abdul K. PARCHUR, M. K. NAZEERUDDIN and Mohammad M. TAVAKOLI. Luminescent lanthanide nanocomposites in thermometry: Chemistry of dopant ions and host matrices. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2021, **444**, 214040 [accessed. 2021-08-07]. ISSN 0010-8545. Available at: doi:10.1016/J.CCR.2021.214040
- [7] DAS, Debasish, Meenakshi JOSHI, S. KANNAN, Mukesh KUMAR, Tapan K. GHANTY, A. S. PENTE, Arijit SENGUPTA and C. P. KAUSHIK. Exploration of N-oxo pyridine 2-carboxamide ligands towards coordination chemistry, solvent extraction, and DFT investigation for the development of novel solvent for lanthanide and actinide separation. *Polyhedron* [online]. 2021, **201**, 115166 [accessed. 2021-08-07]. ISSN 0277-5387. Available at: doi:10.1016/J.POLY.2021.115166
- [8] EDELMANN, Frank T. Lanthanides and actinides: Annual survey of their organometallic chemistry covering the year 2017. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2018, **370**, 129–223 [accessed. 2021-08-07]. ISSN 0010-8545. Available at: doi:10.1016/J.CCR.2018.05.013

- [9] JEAN-CLAUDE G BÜNZLI. KOECT-13-Lanthanides-Bunzli [online]. [accessed. 2021-03-11]. Available at: https://www.researchgate.net/publication/257921324_Lanthanides
- [10] WALL, Frances. *From: Comprehensive Coordination Chemistry II*. 2003.
- [11] FARNABY, Joy H., Tajrian CHOWDHURY, Samuel J. HORSEWILL, Bradley WILSON and Florian JAROSCHIK. Lanthanides and actinides: Annual survey of their organometallic chemistry covering the year 2019. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2021, **437**, 213830 [accessed. 2021-08-07]. ISSN 0010-8545. Available at: doi:10.1016/J.CCR.2021.213830
- [12] ZHU, Qin, Jun ZHU and Congqing ZHU. Recent progress in the chemistry of lanthanide-ligand multiple bonds. *Tetrahedron Letters* [online]. 2018, **59**(6), 514–520 [accessed. 2021-08-07]. ISSN 0040-4039. Available at: doi:10.1016/J.TETLET.2017.12.079
- [13] ZHENG, Li Mei and Jing Xin LIU. Lanthanide contraction effect on crystal structures of lanthanide coordination polymers with cyclohexanocucurbit[6]uril ligand. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2017, **245**, 45–49 [accessed. 2021-04-03]. ISSN 1095726X. Available at: doi:10.1016/j.jssc.2016.10.008
- [14] EDELMANN, Frank T., J. H. FARNABY, Florian JAROSCHIK and Bradley WILSON. Lanthanides and actinides: Annual survey of their organometallic chemistry covering the year 2018. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2019, **398**, 113005 [accessed. 2021-08-07]. ISSN 0010-8545. Available at: doi:10.1016/J.CCR.2019.07.002
- [15] SOUBUSTA, Jan. *Fyzika pevných látek SLO/PL* [online]. 2017 [accessed. 2021-03-12]. ISBN 9788024430959. Available at: <http://jointlab.upol.cz/~soubusta/PL/>
- [16] SOBOLEV, Boris P. High-temperature chemistry of Y, La and lanthanide trifluorides in RF₃–R'F₃ systems. Part 1. Chemical classification of systems. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2021, **298**, 122079 [accessed. 2021-08-07]. ISSN 0022-4596. Available at: doi:10.1016/J.JSSC.2021.122079
- [17] UDAYAKANTHA, Malsha, Parker SCHOFIELD, Gregory R. WAETZIG and Sarbajit BANERJEE. A full palette: Crystal chemistry, polymorphism, synthetic strategies, and functional applications of lanthanide oxyhalides. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2019, **270**, 569–592 [accessed. 2021-08-07]. ISSN 0022-4596. Available at: doi:10.1016/J.JSSC.2018.12.017
- [18] EZHIL ARASI, S. and S. ARULMOZHI. A remarkable improvement in photocatalytic activity of titanium dioxide nanoparticles through samarium doping synthesized by hydrothermal technique for water treatment. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2020 [accessed. 2021-04-04]. ISSN 22147853. Available at: doi:10.1016/j.matpr.2020.08.454
- [19] ALEXANDROPOULOS, Dimitris I., Kuduva R. VIGNESH, Brian S. DOLINAR and Kim R. DUNBAR. End-to-end azides as bridging ligands in lanthanide coordination chemistry: Magnetic and magnetocaloric properties of tetranuclear Ln₄ (Ln = Gd, Dy) complexes exhibiting a rare rhombus topology. *Polyhedron* [online]. 2018, **151**, 255–263 [accessed. 2021-08-07]. ISSN 0277-5387. Available at: doi:10.1016/J.POLY.2018.04.034
- [20] *EKOTOXIKOLOGIE NANOMATERIÁLŮ TEREZA SOVOVÁ a VLADIMÍR KOČÍ.*
- [21] COSTELLOE, Colleen M., Behrang AMINI and John E. MADEWELL. Risks and Benefits of Gadolinium-Based Contrast-Enhanced MRI. *Seminars in Ultrasound, CT and MRI* [online]. 2020, **41**(2), 170–182 [accessed. 2021-09-08]. ISSN 0887-2171. Available at: doi:10.1053/J.SULT.2019.12.005

- [22] VACÍK, Jiří and UNIVERZITA KARLOVA. PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA. KNIHOVNA CHEMIE. Obecná chemie.
- [23] *REAKČNÍ KINETIKA se zabývá rychlostí chemických reakcí* [online]. [accessed. 2021-10-14]. Available at: <https://www.natur.cuni.cz/chemie/fyzchem/zuskova/soubory/fch-ii/rk-s-o.pdf>
- [24] SILBERBERG S. MARTIN. *Principles of GENERAL CHEMISTRY* [online]. second. 2010 [accessed. 2021-09-13]. Available at: <http://bayanbox.ir/view/5612452240705929581/Silberberg-General-Chem-2ed.pdf>
- [25] CENTI, Gabriele and Siglinda PERATHONER. Redesign chemical processes to substitute the use of fossil fuels: A viewpoint of the implications on catalysis. *Catalysis Today* [online]. 2021 [accessed. 2021-07-27]. ISSN 0920-5861. Available at: doi:10.1016/J.CATTOD.2021.03.007
- [26] HUGH S. TAYLOR. *catalysis | Chemistry, Classification, & Chemical Reactions | Britannica* [online]. [accessed. 2021-07-27]. Available at: <https://www.britannica.com/science/catalysis>
- [27] Masarykova univerzita v Brně Přírodovědecká fakulta.
- [28] ZAHNISER, M. S., F. KAUFMAN and J. G. ANDERSON. Kinetics of the reaction $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$. *Chemical Physics Letters* [online]. 1976, **37**(2), 226–231 [accessed. 2022-05-03]. ISSN 0009-2614. Available at: doi:10.1016/0009-2614(76)80203-5
- [29] RICHTER, Miroslav. Chemie a technologie sloučenin síry [online]. 2007 [accessed. 2021-09-13]. Available at: http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/pt1/Chemie_a_tecnologie_sloucenin_siry.pdf?fbclid=IwAR3pc1p5Ci1J4UQT3Ayxkzh-4S5aicLcx7YCbuKAQqDlssSla-UdTtccwGU
- [30] GAO, Jinzhang, Yanchun ZHAO, Wu YANG, Jianniao TIAN, Fei GUAN, Yongjun MA, Jingguo HOU, Jingwan KANG and Yongcheng WANG. Preparation of samarium oxide nanoparticles and its catalytic activity on the esterification. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2003, **77**(1), 65–69 [accessed. 2021-04-05]. ISSN 02540584. Available at: doi:10.1016/S0254-0584(01)00594-6
- [31] TAHERIAN, Zahra, Vahid Shahed GHARAHSHIRAN, Fatemeh FAZLIKHANI and Mardali YOUSEFPOUR. Catalytic performance of Samarium-modified Ni catalysts over $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ support for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2021, **46**(10), 7254–7262 [accessed. 2021-06-10]. ISSN 03603199. Available at: doi:10.1016/j.ijhydene.2020.11.196
- [32] DUAN, Dong, Chunxi HAO, Liqun WANG, Murtaza ADIL, Wenyu SHI, Haiyang WANG, Lumei GAO, Xiaoping SONG and Zhanbo SUN. Novel nanorod $\text{Au/Sm}_2\text{O}_3$ catalyst synthesized by dealloying combined with calcination for low-temperature CO oxidation. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2020, **818**, 152879 [accessed. 2022-04-23]. ISSN 0925-8388. Available at: doi:10.1016/J.JALLCOM.2019.152879
- [33] MCCUE, Ian, Ellen BENN, Bernard GASKEY and Jonah ERLEBACHER. Dealloying and Dealloyed Materials. *Annual Review of Materials Research* [online]. 2016, **46**, 263–286 [accessed. 2021-08-07]. Available at: doi:10.1146/ANNUREV-MATSCI-070115-031739
- [34] NOVÁK, Josef. Fyzikální chemie bakalářský a magisterský kurz VŠCHT PRAHA [online]. 2016 [accessed. 2022-05-07]. Available at: www.vscht.cz/fch
- [35] KANNAPPAN, Lakshmi, Rangasamy RAJMOHAN and Prathibha EDWIN. Synthesis of Au nanoparticles using magnetite cored polyamine dendrimer template and its green catalysis for selective oxidation of alcohols. *Materials Letters* [online]. 2021, **301**,

- 130257 [accessed. 2021-07-27]. ISSN 0167-577X. Available at: doi:10.1016/J.MATLET.2021.130257
- [36] CHEMISTRY PAPER No. 05: TITLE: ORGANIC CHEMISTRY-II MODULE No. 14: TITLE: SET Reactions Subject Chemistry Paper No and Title 05, ORGANIC CHEMISTRY-II Module No and Title 14, SET Reactions Module Tag CHE_P5_M14.
- [37] OHTANI, B. Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures. *Advances in Inorganic Chemistry* [online]. 2011, **63**, 395–430 [accessed. 2021-09-13]. Available at: doi:10.1016/B978-0-12-385904-4.00001-9
- [38] SINGH, Kamaljeet, S. HARISH, A. Periyanyaga KRISTY, V. SHIVANI, J. ARCHANA, M. NAVANEETHAN, M. SHIMOMURA and Y. HAYAKAWA. Erbium doped TiO₂ interconnected mesoporous spheres as an efficient visible light catalyst for photocatalytic applications. *Applied Surface Science* [online]. 2018, **449**, 755–763 [accessed. 2021-08-19]. ISSN 0169-4332. Available at: doi:10.1016/J.APSUSC.2018.01.279
- [39] ZHENG, Xiaogang, Yuting HU, Zili LI, Yang DONG, Jinyang ZHANG, Jing WEN and Hao PENG. Sm₂O₃ nanoparticles coated with N-doped carbon for enhanced visible-light photocatalysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [online]. 2019, **130**, 180–188 [accessed. 2021-08-07]. ISSN 0022-3697. Available at: doi:10.1016/J.JPCS.2019.02.032
- [40] DE VISSER, Sam P., Yen Ting LIN, Hafiz Saqib ALI, Umesh Kumar BAGHA, Gourab MUKHERJEE and Chivukula v. SASTRI. Negative catalysis / non-Bell-Evans-Polanyi reactivity by metalloenzymes: Examples from mononuclear heme and non-heme iron oxygenases. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2021, **439**, 213914 [accessed. 2021-07-27]. ISSN 0010-8545. Available at: doi:10.1016/J.CCR.2021.213914
- [41] *The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO₂ Nanoparticles | Elsevier Enhanced Reader* [online]. [accessed. 2021-08-18]. Available at: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0021951702935396?token=7229890F4A1815CF09E16B9E405C190A4D21DAD2E25A34145C27609078B9315E3B18CF844CAEBD6B50F35C5D1D40C302&originRegion=eu-west-1&originCreation=20210818163346>
- [42] EL-BAHY, Zeinhom M., Adel A. ISMAIL and Reda M. MOHAMED. Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue). *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009, **166**(1), 138–143 [accessed. 2021-08-18]. ISSN 0304-3894. Available at: doi:10.1016/J.JHAZMAT.2008.11.022
- [43] XU, An Wu, Yuan GAO and Han Qin LIU. The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Catalysis* [online]. 2002, **207**(2), 151–157 [accessed. 2021-08-22]. ISSN 0021-9517. Available at: doi:10.1006/JCAT.2002.3539
- [44] PARIDA, K. M. and Nruparaj SAHU. Visible light induced photocatalytic activity of rare earth titania nanocomposites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 2008, **287**(1–2), 151–158 [accessed. 2021-08-22]. ISSN 1381-1169. Available at: doi:10.1016/J.MOLCATA.2008.02.028
- [45] ŠTENGL, Václav, Snejana BAKARDJIEVA and Nataliya MURAFKA. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2009, **114**(1), 217–226 [accessed. 2021-08-22]. ISSN 0254-0584. Available at: doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2008.09.025

- [46] KHADE, G. v., M. B. SUWARNKAR, N. L. GAVADE and K. M. GARADKAR. Sol-gel microwave assisted synthesis of Sm-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity for the degradation of Methyl Orange under sunlight. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2016 27:6 [online]. 2016, **27**(6), 6425–6432 [accessed. 2021-08-22]. ISSN 1573-482X. Available at: doi:10.1007/S10854-016-4581-7
- [47] FAN, Zhenghua, Fanming MENG, Jinfeng GONG, Huijie LI, Zongling DING and Bing DING. One-step hydrothermal synthesis of mesoporous Ce-doped anatase TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2016 27:11 [online]. 2016, **27**(11), 11866–11872 [accessed. 2021-08-22]. ISSN 1573-482X. Available at: doi:10.1007/S10854-016-5329-0
- [48] MARTINS, P. M., V. GOMEZ, A. C. LOPES, C. J. TAVARES, G. BOTELHO, S. IRUSTA and S. LANCEROS-MENDEZ. Improving Photocatalytic Performance and Recyclability by Development of Er-Doped and Er/Pr-Codoped TiO₂/Poly(vinylidene difluoride)-Trifluoroethylene Composite Membranes. *Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2014, **118**(48), 27944–27953 [accessed. 2021-08-22]. Available at: doi:10.1021/JP509294V
- [49] RESZCZYŃSKA, Joanna, Tomasz GRZYB, Janusz W. SOB CZAK, Wojciech LISOWSKI, Maria GAZDA, Bunsho OHTANI and Adriana ZALESKA. Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titania photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2015, **163**, 40–49 [accessed. 2021-08-22]. ISSN 0926-3373. Available at: doi:10.1016/J.APCATB.2014.07.010
- [50] GAO, Jingqun, Xiaoyu LUAN, Jun WANG, Baoxin WANG, Kai LI, Ying LI, Pingli KANG and Guangxi HAN. Preparation of Er³⁺:YAlO₃/Fe-doped TiO₂-ZnO and its application in photocatalytic degradation of dyes under solar light irradiation. *Desalination* [online]. 2011, **268**(1–3), 68–75 [accessed. 2021-08-22]. ISSN 0011-9164. Available at: doi:10.1016/J.DESAL.2010.09.052
- [51] HOU, Dianxun, Liang FENG, Jianbin ZHANG, Shuangshi DONG, Dandan ZHOU and Teik Thye LIM. Preparation, characterization and performance of a novel visible light responsive spherical activated carbon-supported and Er³⁺:YFeO₃-doped TiO₂ photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2012, **199–200**, 301–308 [accessed. 2021-08-22]. ISSN 0304-3894. Available at: doi:10.1016/J.JHAZMAT.2011.11.011
- [52] ANTOINETTE, Morris Marieli and S ISRAEL. Synthesis and Characterization of Sm₂O₃ Nanoparticles using combustion method. *International Research Journal of Engineering and Technology* [online]. 2017 [accessed. 2021-04-05]. ISSN 2395-0072. Available at: www.irjet.net
- [53] YIN, Lixiong, Dongdong ZHANG, Dan WANG, Feifei WANG, Jianfeng HUANG, Xingang KONG, Hao ZHANG and Changqing LIU. Controlled synthesis of Sm₂O₃ nano/microstructures with new morphology by hydrothermal-calcination process. *Ceramics International* [online]. 2016, **42**(10), 11998–12004 [accessed. 2021-04-05]. ISSN 02728842. Available at: doi:10.1016/j.ceramint.2016.04.126
- [54] CHAHAL, Surjeet, Neha RANI, Ashok KUMAR and Parmod KUMAR. Electronic structure and photocatalytic activity of samarium doped cerium oxide nanoparticles for hazardous rose bengal dye degradation. *Vacuum* [online]. 2020, **172** [accessed. 2021-04-06]. ISSN 0042207X. Available at: doi:10.1016/j.vacuum.2019.109075
- [55] LIZA, Yulia Mona, Rizka Chairani YASIN, Suci Sri MAIDANI and Rahadian ZAINUL. SOL GEL: PRINCIPLE AND TECHNIQUE (A REVIEW) [online]. 2018 [accessed. 2021-04-06]. Available at: doi:10.31227/osf.io/2cuh8

- [56] DHANANJAYA, N, H NAGABHUSHANA, B M NAGABHUSHANA, B RUDRASWAMY, S C SHARMA, D v SUNITHA, C SHIVAKUMARA and R P S CHAKRADHAR. Effect of different fuels on structural, thermo and photoluminescent properties of Gd₂O₃ nanoparticles Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. *SPECTROCHIMICA ACTA PART A: MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY* [online]. 2012, **96**, 532–540 [accessed. 2021-06-07]. Available at: doi:10.1016/j.saa.2012.04.067
- [57] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Volume 39 - 1st Edition* [online]. [accessed. 2021-06-07]. Available at: <https://www.elsevier.com/books/handbook-on-the-physics-and-chemistry-of-rare-earths/gschneidner-jr/978-0-444-53221-3>
- [58] KOPP ALVES, Annelise, Carlos P. BERGMANN and Felipe Amorim BERUTTI. Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials [online]. 2013 [accessed. 2021-06-07]. Available at: doi:10.1007/978-3-642-41275-2
- [59] ZHA, Jianing and Hans ROGGENDORF. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, Ed. by C. J. Brinker and G. W. Scherer, Academic Press, Boston 1990, xiv, 908 pp., bound?ISBN 0-12-134970-5. *Advanced Materials* [online]. 1991, **3**(10), 522–522 [accessed. 2021-06-13]. ISSN 0935-9648. Available at: doi:10.1002/adma.19910031025
- [60] NIFTALIEV, S. I., I. v. KUZNETSOVA, I. A. SARANOV, T. v. ZHUNDRIKOVA, L. v. LYGINA, V. Yu TUNEEKOV, I. v. CHISLOVA and I. A. ZVEREVA. Synthesis of Nanosized Gadolinium Oxide. *Glass Physics and Chemistry* [online]. 2019, **45**(3), 232–237 [accessed. 2021-06-13]. ISSN 1608313X. Available at: doi:10.1134/S1087659619030064
- [61] SHABANZADEH-KOUYAKHI, Alireza, Afshin MASOUDI and Mohammad ARDESTANI. Synthesis method of novel Gd₂O₃@Fe₃O₄ nanocomposite modified by dextrose capping agent. *Ceramics International* [online]. 2020, **46**(9), 13442–13448 [accessed. 2021-06-13]. ISSN 02728842. Available at: doi:10.1016/j.ceramint.2020.02.127
- [62] LIU, Xinke, Jr Hau HE, Rajalakshmi SAKTHIVEL and Ren Jei CHUNG. Rare earth erbium molybdate nanoflakes decorated functionalized carbon nanofibers: An affordable and potential catalytic platform for the electrooxidation of phenothiazine. *Electrochimica Acta* [online]. 2020, **358**, 136885 [accessed. 2021-06-10]. ISSN 00134686. Available at: doi:10.1016/j.electacta.2020.136885
- [63] QUE, Wenxiu, S. BUDDHUDU, Y. ZHOU, Y. L. LAM, J. ZHOU, Y. C. CHAN, C. H. KAM, L. H. GAN and G. ROSHAN DEEN. Preparation and characterization of erbium oxalate and erbium oxide nanoparticles by microemulsion technique. *Materials Science and Engineering C* [online]. 2001, **16**(1–2), 51–54 [accessed. 2021-04-06]. ISSN 09284931. Available at: doi:10.1016/S0928-4931(01)00297-1
- [64] BLANUSA, J., B. ANTIC, A. KREMENOVIC, A. S. NIKOLIC, L. MAZZEROLLES, S. MENTUS and V. SPASOJEVIC. Particle size effect on Néel temperature in Er₂O₃ nanopowder synthesized by thermolysis of 2, 4-pentadione complex. *Solid State Communications* [online]. 2007, **144**(7–8), 310–314 [accessed. 2021-04-06]. ISSN 00381098. Available at: doi:10.1016/j.ssc.2007.09.003
- [65] *Casting Solution - an overview | ScienceDirect Topics* [online]. [accessed. 2021-06-13]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/casting-solution>
- [66] TAHA, T.A. and M.H. MAHMOUD. Synthesis and characterization of PVDF-Er₂O₃ polymer nanocomposites for energy storage applications. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2021, **270**, 124827 [accessed. 2021-06-13]. ISSN 02540584. Available at: doi:10.1016/j.matchemphys.2021.124827

- [67] DĚDKOVÁ, K., KUZNÍKOVÁ, L. PAVELEK, K. MATĚJOVÁ, J. KUPKOVÁ, K. ČECH BARABASZOVÁ, R. VÁŇA, J. BURDA, J. VLČEK, D. CVEJN and J. KUKUTSCHOVÁ. Daylight induced antibacterial activity of gadolinium oxide, samarium oxide and erbium oxide nanoparticles and their aquatic toxicity. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2017, **197**, 226–235 [accessed. 2022-05-03]. ISSN 0254-0584. Available at: doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.05.039