



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

SYNTÉZA KERAMICKÝCH PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLŮ V PŘÍTOMNOSTI ULTRAZVUKOVÉHO POLE

SYNTHESIS OF CERAMIC POWDER MATERIALS IN THE PRESENCE OF THE ULTRASOUND
FIELD

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PAVLA KOČICOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. KLÁRA ČÁSTKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2011

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Pavla Kočicová

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Syntéza keramických práškových materiálů v přítomnosti ultrazvukového pole

v anglickém jazyce:

Synthesis of ceramic powder materials in the presence of the ultrasound field

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Syntéza keramických materiálů v přítomnosti ultrazvukového pole a studium vlivu intenzity ultrazvuku na morfologii částic keramických prášků.

Cíle bakalářské práce:

- rešerše na téma syntéza CeO₂ a vliv podmínek syntéz na morfologii částic CeO₂
- syntézy nanokrystalického CeO₂ v přítomnosti ultrazvukového pole a studium vlivu reakčních podmínek na morfologii částic CeO₂

Seznam odborné literatury:

1. Mogens Mogensen, Nigel M. Sammes, Geoff A. Tompsett:
Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria Original Research Article
Solid State Ionics, Volume 129, Issues 1-4, April 2000, Pages 63-94
2. T. J. Mason: Use of ultrasound in chemical synthesis Original Research Article
Ultrasonics, Volume 24, Issue 5, September 1986, Pages 245-253
3. <http://www.sciencedirect.com>

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Klára Částková, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2010/2011.

V Brně, dne 2.12.2010

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce se zabývá syntézou oxidu ceričitého, oxidu samaritého a oxidu ceričitého dopovaného oxidem samaritým. Teoretická část je zaměřena na charakteristiku, aplikace a možnosti syntéz oxidu ceričitého.

Experimentální část popisuje precipitační syntézu prášků oxidu ceričitého. Syntézy prášků probíhaly za normálních podmínek nebo v přítomnosti ultrazvukového pole. K popisu struktur připravených prášků byla využita rentgenová difrakce (XRD) a rastrovací elektronová mikroskopie (SEM). Z vybraných prášků byla připravena keramika, u které byla struktura popsána pomocí SEM, hustota určena Archimédovou metodou a velikost zrna průsečíkovou metodou.

Precipitační syntézou byly připraveny čisté prášky oxidu ceričitého, oxidu samaritého a oxidu ceričitého dopovaného oxidem samaritým. Morfologie prášku byla silně ovlivněna pH a dobou stárnutí. Ultrazvuk urychloval dobu stárnutí. Při $\text{pH} > 11$ vznikaly částice tyčinkovitého tvaru. Doba stárnutí a ultrazvuk podporovaly vznik tyčinek. Z prášku s tyčinkovitou morfologií byly připraveny keramiky s hustotou až 97,14% teoretické hustoty.

ABSTRACT

The thesis concerns the synthesis Ceric Oxide, Samarium Oxide and Samarium doped Cerium Oxide. The theoretical part is focused on the characteristics, applications and possibilities of the Cerium Oxide synthesis.

The experimental part describes the precipitation of the Cerium Oxide powder. The synthesis of the powders were proceeded in the normal conditions or in the presence of ultrasonic field. For the purposes of description of the ready powders the x-ray diffraction (XRD) and the raster electron microscopy (SEM) were used. The ceramics were made of the selected powders where the structure was described by SEM, the density by Archimedes' Method and the grain size by grid-line intersect method.

Using the precipitation synthesis, the pure powders of Ceric Oxide, Samarium Oxide and Samarium doped Cerium Oxide were prepared. The powder morphology was strongly involved by the pH level and by ageing time. The ultrasound was accelerating the ageing. At the values of $\text{pH} > 11$ the rodlike particles were created. The ageing time and the ultrasound supported the creation of the rodlike particles. The ceramics made of the powder with the presence of the rodlike morphology showed the density up to 97,14% of the theoretical density.

KLÍČOVÁ SLOVA

precipitace, ultrazvuk, oxid ceričitý, morfologie

KEYWORDS

precipitation, ultrasound, ceria, morphology

KOČICOVÁ, P. *Syntéza keramických práškových materiálů v přítomnosti ultrazvukového pole*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 67 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Klára Částková, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FSI VUT v Brně.

V Brně 28.5.2011

.....

Pavla Kočicová

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat všem, kteří mi pomáhali s tvorbou bakalářské práce, jmenovitě mé vedoucí Ing. Kláře Částkové, Ph.D. za její odbornou pomoc, trpělivost a množství cenných rad.

Dále bych chtěla poděkovat celé rodině a svým přátelům za podporu v průběhu mého studia.

OBSAH

1. ÚVOD.....	6
2. CÍLE PRÁCE	7
3. LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY	8
3.1 OXID CERIČITÝ CeO_2	8
3.1.1 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA CeO_2	8
3.1.2 APLIKACE CeO_2	9
3.1.3 SYNTÉZY CeO_2	15
3.2 VYUŽITÍ ULTRAZVUKU V CHEMII	23
3.2.1 CHARAKTERISTIKA ULTRAZVUKU	23
3.2.2 APLIKACE ULTRAZVUKU	25
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
4.1 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL	33
4.2 METODICKÁ ČÁST EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE	34
5. VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ A DISKUZE.....	39
6. ZÁVĚRY.....	45
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	46
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	48
9. SEZNAM TABULEK A OBRÁZKŮ	49
10. OBRAZOVÁ PŘÍLOHA KE KAPITOLE 5.....	52

1. ÚVOD

Oxid ceričitý je materiál, který je v současné době stále více využíván pro své specifické vlastnosti a je uplatňován v mnoha odvětvích průmyslu, zejména v oblasti tuhých oxidových palivových článků, katalyzátorů, solárních článků, chemicko-mechanického leštění a UV filtrech. Oxid ceričitý je připravován mnoha syntézami, jednou z nejčastějších je precipitační syntéza.

Tato práce je zaměřena na studium precipitačních syntéz oxidu ceričitého, oxidu samaritého a oxidu ceričitého dopovaného oxidem samaritým, s cílem posoudit vliv reakčních podmínek na tvar a velikost částic připravených oxidů.

2. CÍLE PRÁCE

Cílem bakalářské práce je vypracování rešerše na téma charakteristika, syntéza a aplikace oxidu ceričitého a využití ultrazvuku v chemii.

Dalším cílem je syntéza nanokrystalického oxidu ceričitého v přítomnosti ultrazvukového pole a studium vlivu reakčních podmínek na morfologii částic oxidu ceričitého.

3. LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY

3.1 OXID CERIČITÝ CeO_2

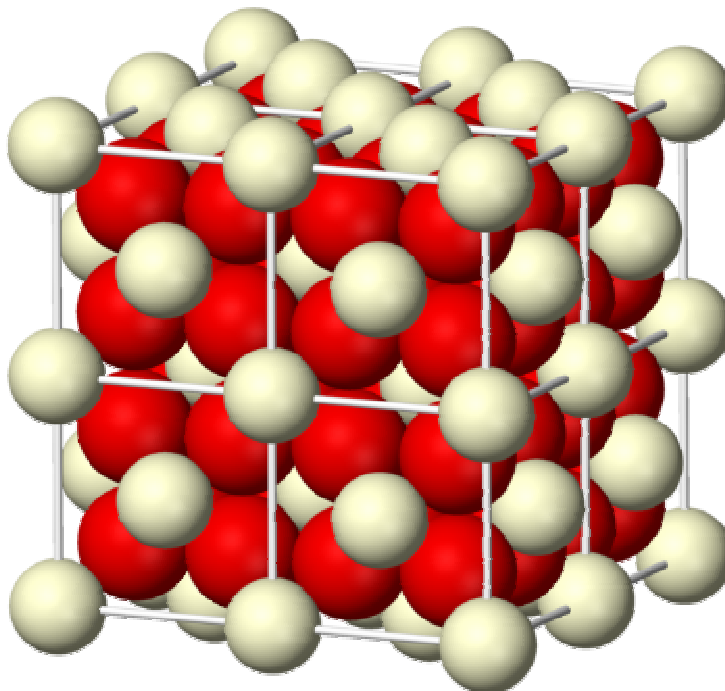
3.1.1 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA CeO_2

Oxid ceričitý patří mezi oxidy kovů vzácných zemin. Jeho krystalová struktura má tvar kubické mřížky fluoritového typu (viz obr.1). Jedná se o jeden z nejvíce reaktivních oxidů těchto kovů [1].

Molární hmotnost CeO_2 je 172,12 g/mol, přibližná teplota tání 2750°C, hustota při teplotě 23°C je 7,132 g/cm³, měrné teplo okolo 460 J·kg⁻¹·K⁻¹, tepelná vodivost kolem 12 W·m⁻¹·K⁻¹, index lomu je 2,1 viditelného světla a 2,2 infračerveného světla.

Barva tohoto oxidu je světle žlutá, pravděpodobně v důsledku přenosu náboje Ce(IV) - O(II), zatímco nestechiometrický CeO_{2-x} je barvy modré přecházející téměř až v černou. Barva oxidu ceričitého je také citlivá na přítomnost dalších prvků, jako jsou například lanthanoidy [2 - 4].

Oxid ceričitý je práškový materiál (viz obr. 2), který není rozpustný ve vodě, ale lze jej rozpustit v silných kyselinách. Dokáže účinně vstřebávat ultrafialové záření, pro viditelné světlo je však propustný. Mírně pohlcuje vlhkost (je částečně hygroskopický) a je také schopen na sebe vázat malá množství oxidu uhličitého (CO_2) z atmosféry. Mezi typické vlastnosti patří také vysoká stabilita za vyšších teplot a vysoká tvrdost. Existuje široké spektrum syntetických metod, kterými lze připravit oxid ceričitý s širokým uplatněním (viz následující kapitola) [1, 2].



Obr. 1 Krystalová struktura CeO_2 [2].



Obr. 2 Prášek oxidu ceričitého [2].

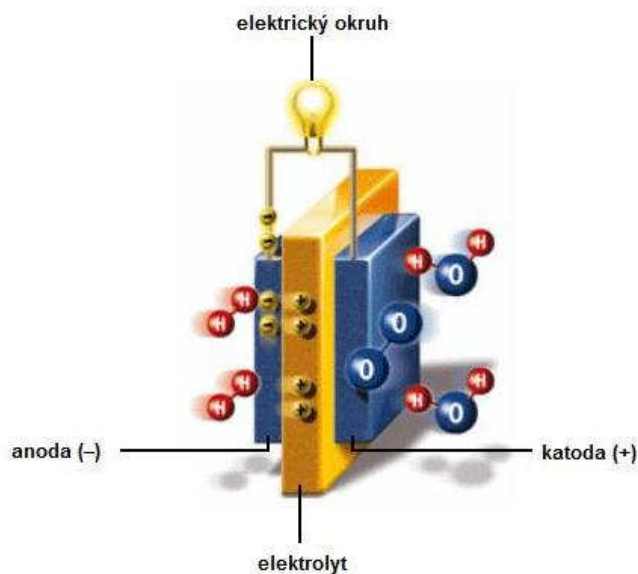
3.1.2 APLIKACE CeO_2

Oxid ceričitý je materiál se specifickou chemickou reaktivitou a výbornými fyzikálními vlastnostmi, což vede k uplatnění v oblasti tuhých oxidových palivových článků jako elektrolyt, v solárních článcích, v UV filtrech, katalyzátorech, biologických aplikacích a v mnoha dalších odvětvích průmyslu [5].

PALIVOVÉ ČLÁNKY

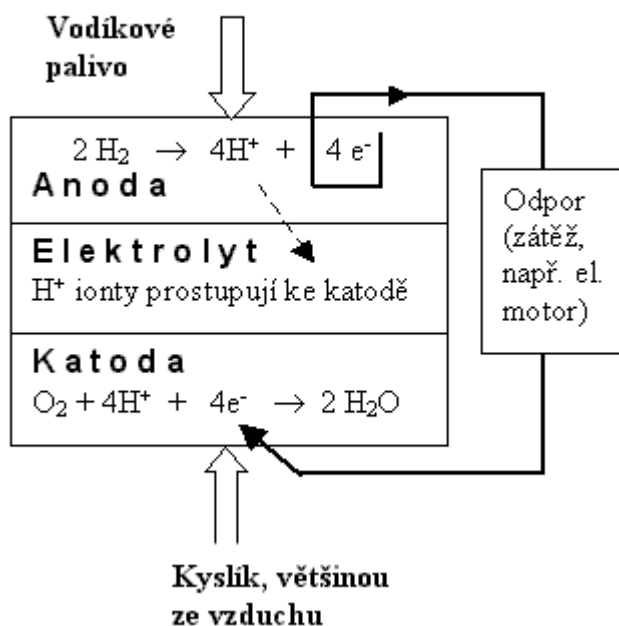
V současné době jsou palivové články všeobecně považovány za účinné neznečišťující zdroje energie nabízející mnohem větší energetickou účinnost v porovnání s jakýmkoli jinými zařízeními pro skladování energie. Palivové články jsou považovány jako perspektivní zařízení pro provoz mobilních a stacionárních energetických zařízení. To je také důvodem jejich současného rozvoje výzkumu, vývoje a posléze i výroby palivových článků a s nimi spojených komponent. Touto problematikou se ve světě zabývá mnoho výzkumných pracovišť a firem [6, 7].

Palivový článek (viz obr. 3) je elektrochemické zařízení, které slouží k přímé přeměně chemické energie na stejnosměrný elektrický proud. Navíc při chemické reakci vzniká tepelná energie, kterou lze také využít. Tato zařízení pracují při různých teplotách (některá dokonce až do teplot 1000°C). Jádro palivových článků se skládá z elektrolytu a je vloženo mezi dvě elektrody (anodu a katodu).



Obr. 3 Schéma palivového článku [7].

Palivové články pracují v kontinuálním režimu (oproti galvanickým článkům) díky neustálému přísunu paliva (pohonné látky – např. vodík) k anodě a oksylichovadla (oxidační činidlo – např. vzduch nebo čistý kyslík) ke katodě. Na straně anody je palivo rozloženo na ionty a elektrony. Izolační materiál elektrolytu umožňuje proudění iontů od obou stran anody a katody. Volné elektrony proudí z anody na stranu katody přes vnější elektrický obvod. K rekombinaci iontů s oxidačním činidlem dochází na katodě a směřuje k tvorbě čisté vody. Polarita palivových článků je na anodě negativní a na katodě pozitivní (viz obr. 4) [6, 7, 8].



Obr. 4 Schéma vodíkového palivového článku [8].

Pokud je palivem vodík, vzniká na katodě vedlejší produkt voda. Za předpokladu, že je kyslík v dostatečném množství, napětí článku zůstává vysoké. V případě, že jako palivo slouží uhlovodík, iontový vodič kyslíku nabízí možnost přímé elektrolytické oxidace podle rovnice (1).



Tok iontového náboje skrz elektrolyt musí být vyvážen elektronovým tokem náboje přes vnější okruh, což je rovnovážný stav, při kterém se vyrábí elektrická energie. Elektrolyty, ve kterých jsou pohyblivé protony, vodíkové ionty, hydroxidové ionty, oxidové ionty a uhličitánové ionty, jsou dobře známé a jsou základem pro mnoho kategorií palivových článků. Iontová vodivost je tepelně aktivovaný proces a jeho rozsah se výrazně mění od jednoho materiálu ke druhému. Typ elektrolytu může být buď kapalný nebo pevný podle toho, za jaké provozní teploty se palivový článek využívá. Iontová vodivost je nejdůležitější vlastností materiálů pro elektrolyty. Rozdělení palivových článků je uvedeno v tab. 1.

Tab. 1 Rozdělení palivových článků [9].

ZKRATKA	VÝZNAM ZNAČKY	PALIVOVÝ ČLÁNEK	TYP
AFC	Alkaline Fuel Cell	s hydroxidem draselným	nízko-teplotní
PEMFC	Polymer Exchange Membran Fuel Cell	s polymerovou membránou pro výměnu protonů	
DMFC	Direkt Methanol Fuel Cell	pro přímé spalování metanolu	
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell	s kyselinou fosforečnou	
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell	s tavenými uhličitany	vysoko-teplotní
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell	keramický s pevnými oxidy	

Výkonový rozsah palivových článků se pohybuje od desítek wattů v přenosných aplikacích (jako jsou např. vysílačky, digitální fotoaparáty, atd.), přes stacionární jednotky o kilowattových výkonech určených jako lokální či špičkové náhradní zdroje energie, až k jednotkám čistě energetického charakteru, kde se výkon pohybuje v megawattech. Samostatnou kapitolou jsou samozřejmě palivové články využívané v automobilovém průmyslu [7].

Palivový článek je obvykle jen jednou částí celého energetického systému. Ten většinou obsahuje ještě tzv. reformer (zařízení na úpravu primárního paliva), měnič a jednotku, jež je schopna zužítkovat vzniklou tepelnou energii. Navrhnutí celého energetického systému zahrnuje jak optimalizaci samotného článku, tak i dalších součástí, přičemž šířka možnosti návrhu je omezena příslušnou aplikací. Významnou roli zde hraje například typ paliva, využití odpadního tepla, požadovaná úroveň tepla nebo hladina emisí [7].

Všechny palivové články jsou od sebe odlišitelné použitým materiálem elektrod, elektrolytem a materiálem katalyzátoru. Tyto skutečnosti mohou do značné míry ovlivňovat vyráběnou energii. Hlavním cílem technologií výroby palivových článků je snížení provozních nákladů, zvýšení výkonu a životnosti. V současné době, jsou systémy palivových článků příliš drahé a málo trvanlivé. Nicméně existuje několik způsobů snížení nákladů a zvýšení výkonů palivových článků pomocí:

- snížení zatížení katalyzátorů v elektrodách palivových článků
- zmenšení velikosti nanočástic katalyzátorů
- rozvíjení slitin kovů elektrokatalyzátorů

- rozvoj Pt-free elektrokatalyzátorů
- využití nových výrobních metod syntéz katalyzátorů a výroba lepších katalyzátorů na elektrodách palivových článků
- rozvoj výrobních metod katalyzátorů palivových článků umožňující lepší katalyzátory a jejich využití [6].

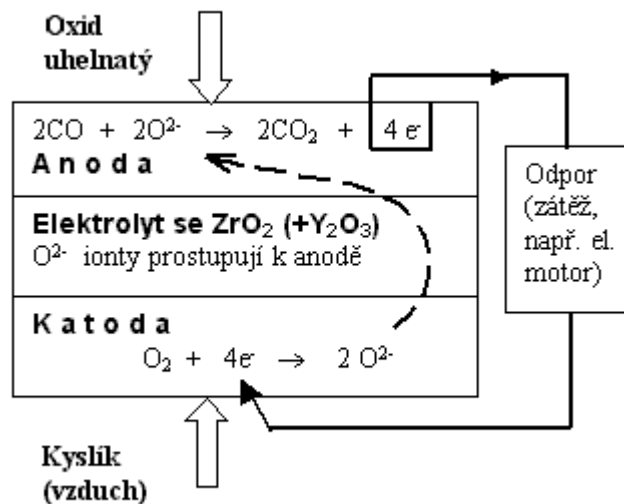
Palivové články s tuhými elektrolyty (SOFC)

Mnoho výzkumů SOFC je prováděno s využitím snadně dostupných a levných paliv jako je např. methan, propan, bioplyn, benzín či nafta. Užití vodíku jako palivo je v současnosti ekonomicky neefektivní z důvodu těžké dostupnosti. Další výzkumy směřují ke snaze snížit provozní teploty, která umožní použití méně drahých materiálů a dovoluje tak rychlejší komercializaci těchto technologií. Hlavním problémem, během snižování provozní teploty SOFC, je odpor materiálu elektrolytu, který je tak omezujícím faktorem efektivního fungování článku.

Nejvíce využívaným materiálem elektrolytů je kubický ZrO_2 dopovaný 8mol% Y_2O_3 (YSZ, viz obr. 5 [8]). Nedávný pokrok ve vývoji technologií umožňuje vytvoření anody podporované hutnou vrstvou elektrolytu, jen několik mikrometrů tenkou, a tak může být odpor elektrolytu podstatně snížen. Mezi další významný materiál elektrolytu SOFC patří rovněž oxid ceričitý. Vlastnosti elektrolytu oxidu ceričitého jsou velmi citlivé na nečistoty, které jsou vnášeny do prášku CeO_2 a elektrolytu během jejich výroby. Jedna z nejúspěšnějších a komerčně dosažitelných metod pro přípravu velmi čistého prášku je založena na přidání několika procent kovových kationů, které reagují s nečistotami a segregují je do trojných bodů hranic zrn [9]. Často se využívá kubického oxidu ceričitého dopovaného 10 mol% Gd_2O_3 projevující se mnohem vyšší iontovou vodivostí než YSZ. Tyto nejpoužívanější elektrolyty (ZrO_2 , CeO_2) se připravují s troj nebo dvojmocnými dopanty, které ve směsi vytváří pohyblivé vakance. Reakce pro trojmocné dopanty, M, může být zapsána rovnicí (2):



s jednou kyslíkovou vakancí vytvořenou pro každé dva M atomy. Pro oxid zirkoničitý i oxid ceričitý, se vodivost zvyšuje se zvyšující se dopantovou koncentrací na maximální hodnotu a pak prudce klesá. Tato technologie přípravy prášku byla navržena za účelem dalšího snížení provozní teploty SOFC. Palivové články s tuhými oxidy s elektrolytem založeným na dopovaném oxidu ceričitém můžeme tak využít i za provozních teplot kolem 500–650°C [9 - 11].



Obr. 5 Schéma SOFC [8].

Keramické palivové články s tuhými oxidy jsou využívány zejména pro trvalý provoz např. jako zajištění elektrického proudu pro technické vybavení moderních dopravních prostředků, kde pokrývají stále rostoucí potřebu elektrického proudu lépe než běžná dynama, nebo pro budoucí decentrální zásobování domů pro jednu nebo několik rodin elektrickou energií a teplem. Dále se tyto palivové články využívají pro zajištění dodávky el. proudu v člunech, kempingových přívěsích, ale také se dají využít v zemědělství a všude tam, kde proud rozvodové sítě není k dispozici [8].

SOLÁRNÍ ČLÁNKY

Oxid ceritý se také využívá jako součást antireflexní vrstvy, která je uplatňována v silikonových solárních článcích. Tato vrstva především vede k jeho vysokému indexu lomu, který je odhadován kolem 2,40 – 2,56 pro tenké vrstvy CeO_2 a 2,23 – 2,33 pro sypané materiály. Také parametry jednotkových buněk oxidu ceritého spolu s oxidem křemičitým jsou velmi blízké, což umožňuje vytvoření jejich vysoce kvalitních epitaxiálních vrstev.

Oxid ceritý není klasický polovodič, což většinou zabraňuje použití jako fotoaktivní materiál. Nicméně, výsledky výzkumů Corma naznačují opak [12]. Mesoporézní vrstvy oxidu ceritého tvořené krystalitami o velikosti v průměru 5nm jsou vhodné jako pracovní složky solárních článků, na rozdíl od hrubě rozptýleného CeO_2 . Tyto mesoporézní vrstvy oxidu ceritého jsou charakterizované dlouhotrvající životností fotoindukovaných nosičů nábojů, které převyšují například nanokrystalické oxidy titaničitě. Dopování CeO_2 zirkonem a lanthanem nabízí perspektivu pro rozvoj solárních článků citlivých na viditelné záření, pracujících bez fotosenzibilizátorů.

Oxid ceritý je v zásadě vhodný pro aplikace solárních článků, jak je ověřeno příslušnými studiemi. Nicméně, stávající síla z takových článků je 2-3 krát nižší než z článků obsahujících oxid titaničitý. Mezi výhody, které nabízejí články na bázi CeO_2 , patří více stabilní charakteristiky a delší životnost (až trojnásobně) v porovnání se zařízeními založených na TiO_2 [12].

FILTRY UV ZÁŘENÍ

Nejmodernější filtry UV záření využívají z velké části titanových a zinkových oxidů jako aktivní složky. Novější filtry jsou schopny efektivně pohlcovat energii UV záření. Četné studie prokázaly extrémně vysokou fotokatalytickou aktivitu nanodisperzních prášků těchto složek. Některé experimenty dokázaly, že oxid titaničitý fotokatalicky ničí nejen organické složky krémů na opalování, ale také molekuly DNA. Z těchto důvodů mají UV filtry pochybnou účinnost.

Jako hlavní složky UV filtrů můžeme v současné době využít nanokrystalické materiály, které jsou založeny na bázi oxidu ceričitého. Jsou výhodné z hlediska účinné absorpce UV záření, transparentnosti ve viditelném světle a jejich žluto-hnědé barvě, která je blízká barvě lidské kůže. Katalytické účinky CeO_2 v organických oxidacích mohou bránit jeho aplikaci ve složení opalovacích krémů. Z toho důvodu je doporučováno, aby spíše než samostatný CeO_2 , byly pro tyto účely používány tuhé roztoky oxidu ceričitého (zejména $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-x}$ a $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$) [12].

KATALYZÁTORY

Oxidy vzácných zemin jsou široce zkoumány v oblasti katalýz jako strukturální a elektronické aktivátory sloužící k zlepšení účinnosti, selektivity a tepelné stability katalyzátorů. Jeden z nejvýznamnějších oxidů vzácných zemin tvořící složku průmyslových katalýz je rozhodně oxid ceričitý.

CeO_2 má významnou roli ve dvou nejdůležitějších katalytických procesech, pokud jde o ekonomický význam a zátěž: řízené katalyzátory a fluidní katalytické krakování. Konkrétně se oxid ceričitý využívá k odstraňování sazí z výfuků naftových motorů, k odstraňování organických látek z odpadních vod, jako přísada pro spalování katalyzátorů a v technologii palivových článků. Kromě těchto uvedených aplikací je CeO_2 studován v rolích osvědčených průmyslových procesech jako jsou řízené katalyzátory, fluidní katalytické krakování a dehydrogenaci etylbenzenu, kde oxid ceričitý je hlavní složka ve formulaci katalyzátoru.

Často se oxid ceričitý používá i v kombinaci s jinými aktivními kovy, například s ušlechtilými kovy [13].

BIOLOGICKÉ APLIKACE OXIDU CERIČITÉHO

Pro lékařské přípravky se využívá zejména ceritých solí, které jsou rozpustné ve vodě, stejně jako v nerozpustných sloučeninách. Také je dobře známo, že Ce(III) soli jsou vhodné a využívají se jako antiemetika, bakteriostatika a baktericidy stejně jako imunomodulátory a protinádorové přípravky.

V současné době nejsou k dispozici žádné systematické údaje o biologické aktivitě nanodisperzního oxidu ceričitého, nicméně některé publikace potvrzují slibné udržení CeO_2 v lékařských aplikacích [12].

3.1.3 SYNTÉZY CeO₂

Využití monodisperzních nanokrystalických prášků, jako základní složky při výrobě keramik, dokazuje významné možnosti zlepšení vlastností stávajících pokročilých keramických materiálů. Například výrazný rozvoj oxidu ceričitého a jeho uplatnění v mnoha aplikacích je důležitý faktor pro výrobu prášku tohoto oxidu s částicemi o velikosti v nanorozměrech [14].

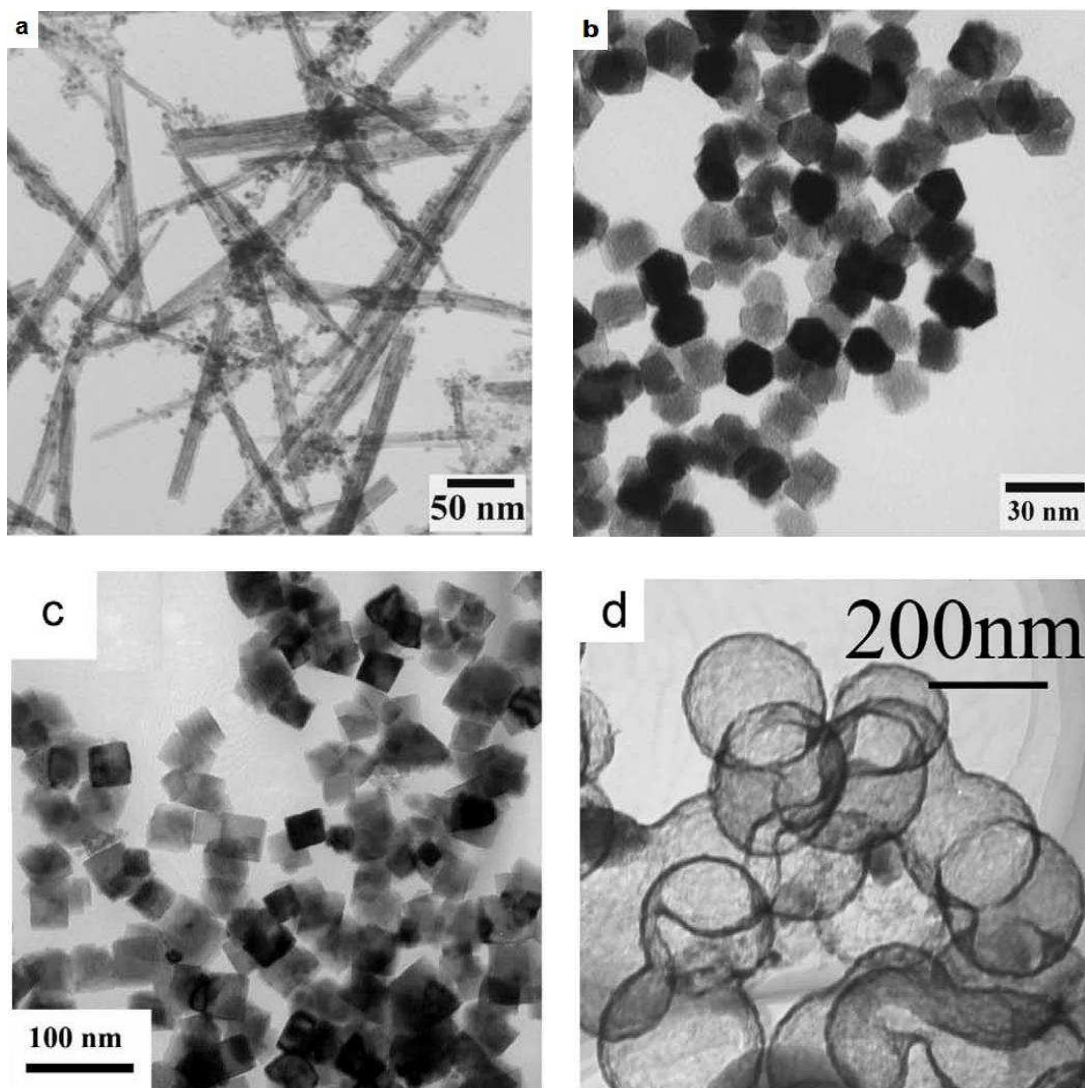
ZÁKLADNÍ SYNTÉZY PRO PŘÍPRAVU NANOKRYSTALICKÉHO PRÁŠKU OXIDU CERIČITÉHO

V průběhu posledních let bylo vyvinuto několik metod – syntéz pro přípravu mikro- a nanočástic oxidu ceričitého z tuhých, kapalných a plynných fází. Mezi klasickou metodu přípravu tohoto prášku patří vysokoteplotní termolýzy ceričitých solí a reakce mechanicko-chemických syntéz.

Syntézy založené na plynných fázích zahrnují vakuové vypařování kovového oxidu ceričitého, kondenzace částic kovu v ochlazovací oblasti a oxidace na CeO_{2-x}. Dále sem patří také plynné termolýzy nestálých organických směsí na bázi oxidu ceričitého [12]. Mezi nejvíce uplatňované techniky přípravy prášku CeO₂ jsou syntézy v kapalně fázi. Tyto metody se týkají především přímé precipitace hydratovaného oxidu ceričitého z Ce(III) a Ce(IV) solí v silně zásaditých roztocích a v mikroemulzích. Dále do této skupiny syntéz můžeme zahrnout např. i syntézy tavenin.

Výsledná velikost nanočástic prášku CeO₂ je většinou v rozmezí od 1-2 do 50nm. Z praktického hlediska jsou využívány metody, ve kterých je velikost výsledných částic menší než 5-10nm, protože až u částic těchto rozměrů jsou pozorovány požadované vlastnosti a účinky. Metody přípravy nanostrukturních prášků pro jejich pokročilé aplikace by neměly být složitější než konvenční postupy, a navíc výroba těchto prášků ve velkém musí být ekonomicky uskutečnitelná.

V posledním desetiletí se významně uplatňují syntézy, kterými lze ovlivnit výsledný tvar nanočástic. Jsou získány syntézami, u kterých se kontroluje několik rozhodujících parametrů, jako je teplota, hodnota pH, použitá atmosféra nebo aditivní látky. Mezi specifické tvary patří: koule, krychličky, osmistěny, čtyřstěny, tenké destičky s kulovým, trojúhelníkovým, šestiúhelníkovým nebo s kruhovým profilem, dále pak tyčky nebo nitky s kruhovým, kulovým, trojúhelníkovým nebo osmistěnným příčným řezem a další. Různé morfologie částic (např. tyčkovitý tvar, hexagonální tvar, krychličkovitý tvar a tvar podobající se dutým kuličkám), které jsou vidět na obr. 6, pak vedou k širším možnostem aplikací [1, 12].

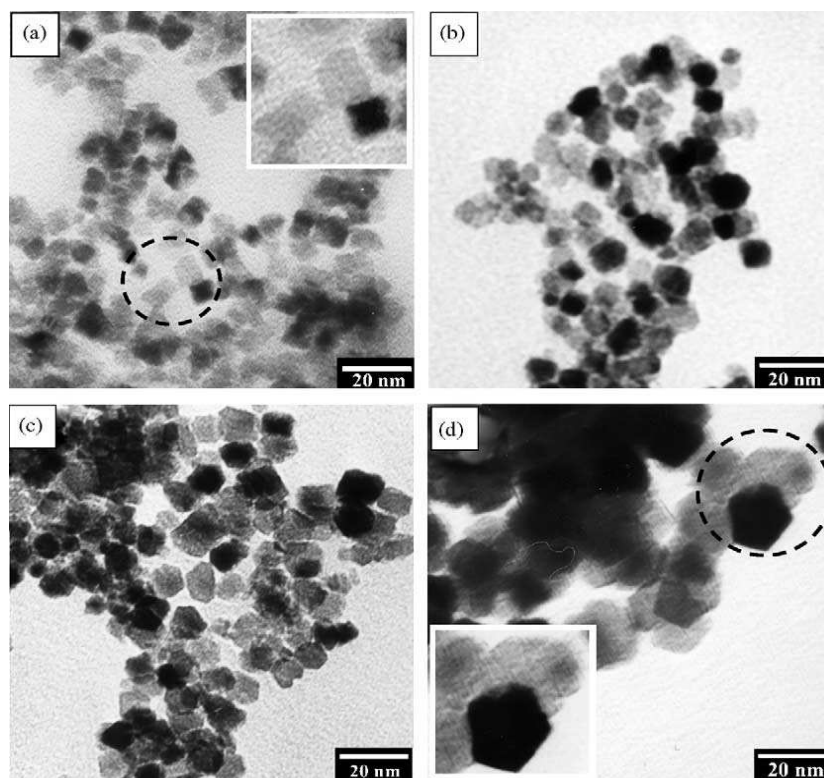


Obr. 6 Morfologie prášků CeO₂: (a) – tyčkovitý tvar [6], (b) – hexagonální tvar [6], (c) – krychličkovitý tvar [3], (d) – tvar podobající se dutým kuličkám [3].

PRECIPITAČNÍ METODA

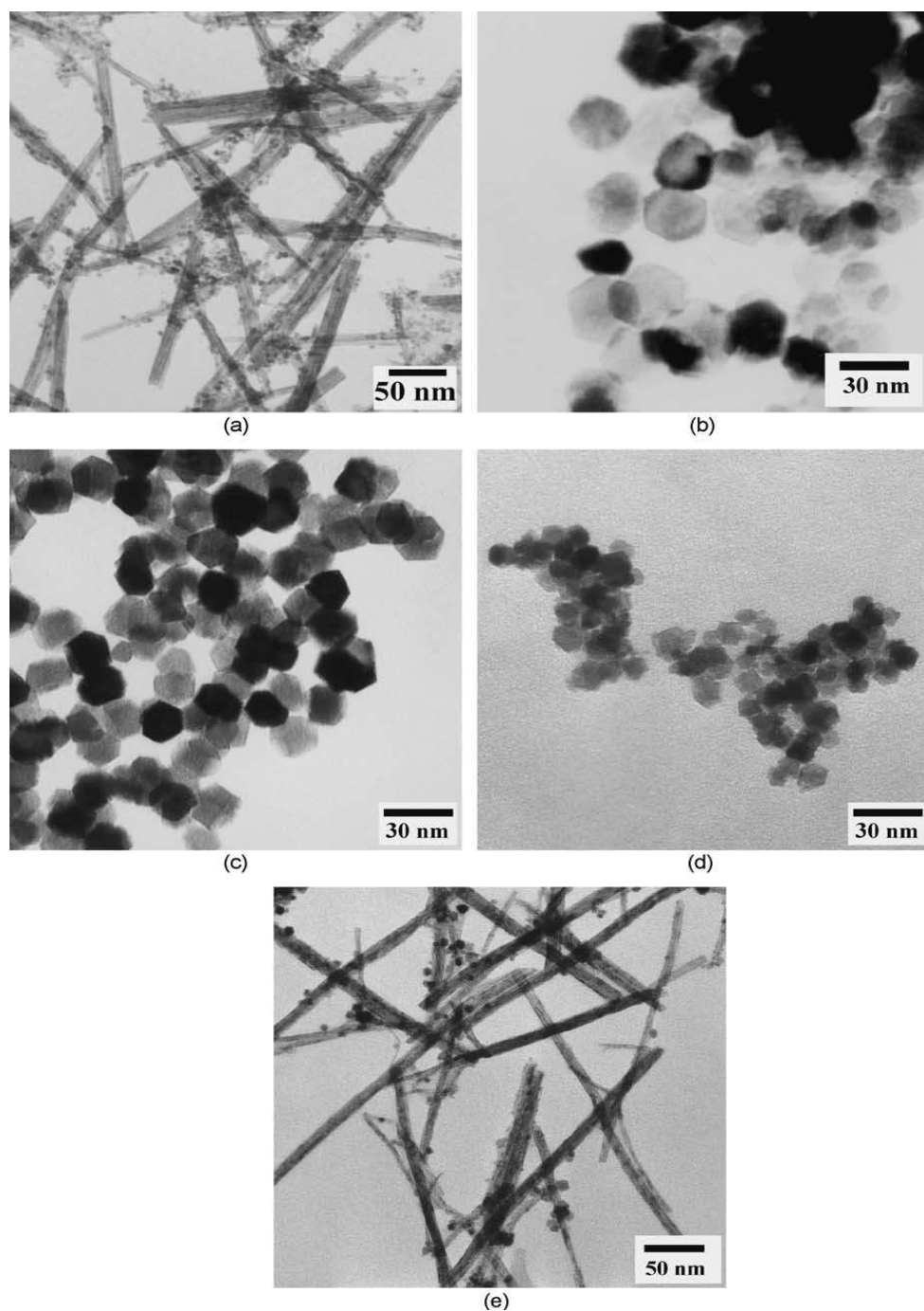
Vzhledem k výhodám, jako jsou jednoduchost procesu a nízké náklady, je precipitační syntéza jednou z nejrozšířenějších. Rozpustnost produktů hydroxosloučenin oxidu ceričitého je velmi nízká a z tohoto důvodu je precipitace z ceričitých solných roztoků pod vlivem bází uskutečňována v silně přesycených roztocích. Často tento způsob syntézy neumožňuje kontrolu mikromorfologie částic během syntézy. Dobrou alternativou však může být využití reaktantů, které podstupují pomalu hydrolýzu s vytvořením hydroxidových iontů. Tento způsob dovoluje kontrolu stupně přesycení roztoku a vyhnout se lokálním koncentračním gradientům. Precipitační metody výroby prášku oxidu ceričitého jsou také závislé na zvýšení hodnoty pH. Při tomto zpracování jsou aglomeráty hustě nahromaděny, a protože primární částice mají tendenci být na sebe silně vázané povrchovými van der Waalsovými silami, výsledné aglomeráty nelze jednoduše znovu rozptýlit [12, 14].

Chen a Chang [15] připravili nanočástice oxidu ceričitého precipitací z vodného roztoku dusičnanu ceritého ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) srážením amoniakem při teplotě 90°C. Reakce probíhala v atmosféře tvořené čistým kyslíkem (O_2) a dusíkem (N_2). Výsledkem bylo zjištění, že vlastnosti připravených nanočástic oxidu ceričitého jsou silně závislé na reakční teplotě a přesném obsahu kyslíku v O_2/N_2 atmosféře. Výsledné částice byly charakterizovány jako primární, neporézní s krystalovou strukturou fluoritového typu. Průměrná velikost částic mohla být zvyšována buď zvýšením reakční teploty nebo snížením obsahu kyslíku v použité atmosféře. Postupným zvyšováním teploty z 30°C do 90°C se měnil tvar částic – z čtverečkového na šestiúhelníkové. V atmosféře o nízkém obsahu kyslíku byly šestiúhelníkové částice, zatímco v atmosféře s obsahem kyslíku nad 50% byly částice jehličkového tvaru společně s částicemi tvaru šestiúhelníků (viz obr.7).



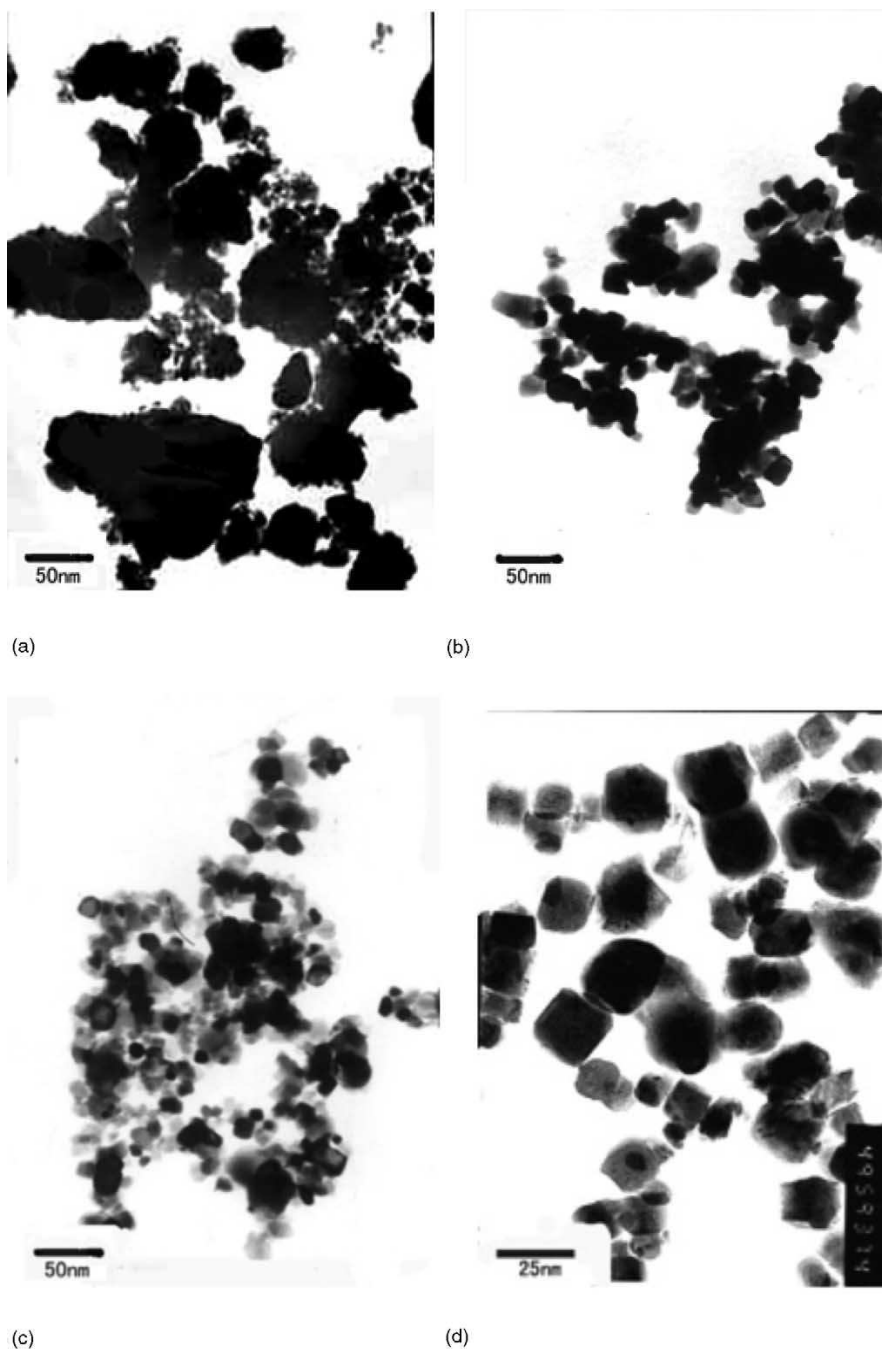
Obr. 7 Vliv reakční teploty na tvary nanočástic CeO_2 : a) 30°C, b) 50°C, c) 70°C, d) 90°C [15].

Chen a Chang [5] připravili oxid ceričitý z roztoku dusičnanu ceritého ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) srážením amoniakem při teplotě 70°C a pH kolem 10,5. Tento stav byl ponechán po dobu 5min, kdy došlo k oxidaci Ce(III)–Ce(IV). Připravenou sraženinu nechali stárnout při teplotách od 0 – 90°C po dobu 20h. V závislosti na teplotě stárnutí vznikly nanočástice oxidu ceričitého s kubickou strukturou fluoritového typu o různých tvarech a velikostech: 0°C – částice jehličkovitého tvaru o délce 230,5nm a šířce 9,6nm; 70°C – částice podobající s hexagonálním hranolům a velikosti částic $13,1 \pm 2,4$; 90°C – hexagonální částice o velikosti $18,1 \pm 2,1$ (viz obr. 8).



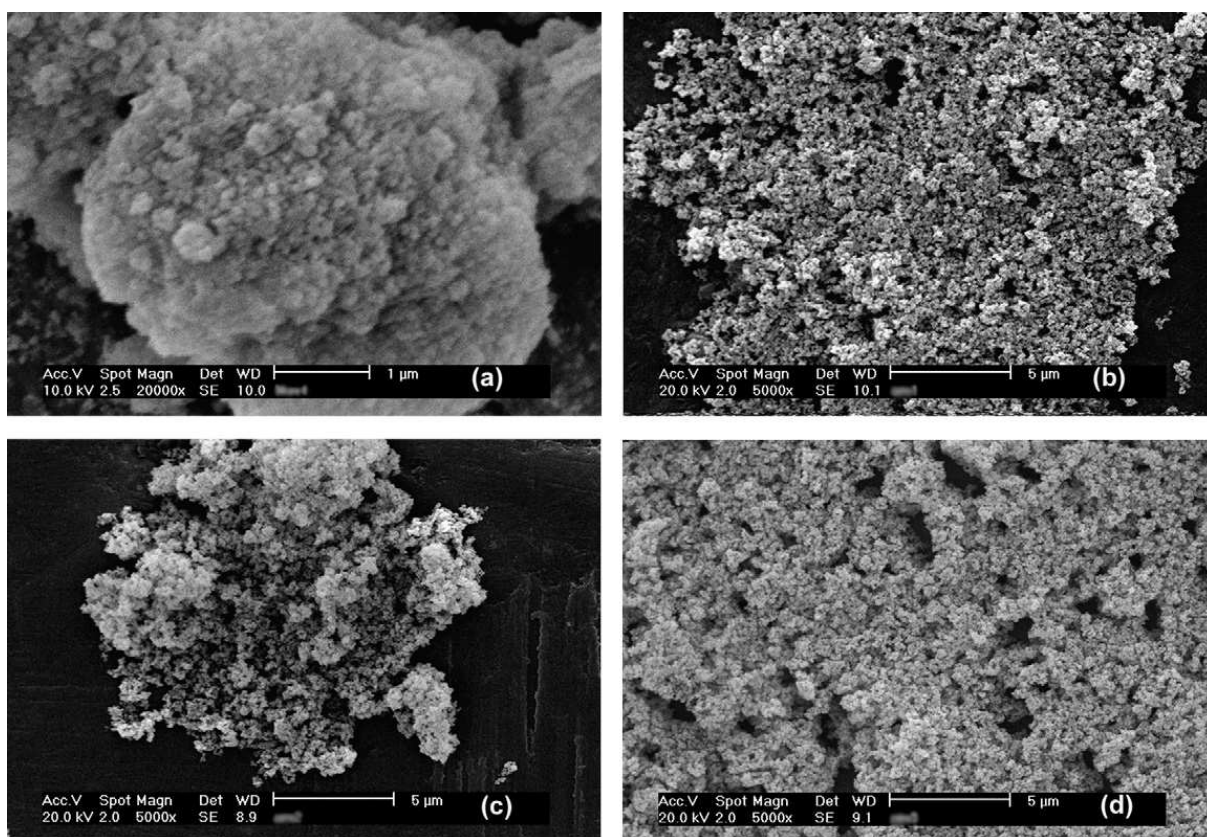
Obr. 8 Vliv teploty stárnutí na tvar nanočástic CeO_2 (precipitační teplota 70°C):
 a) reakce trvající 5min, bez stárnutí, b) stárnutí – 90°C/20h, c) stárnutí – 70°C/20h,
 d) stárnutí – 50°C/20h, e) stárnutí – 0°C/20h [5].

Zhang a spol. [16] vytvořili nanočástice oxidu ceričitého smícháním roztoku hexahydrátu dusičnanu ceritého ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) s peroxidem vodíku (H_2O_2) za teploty 5°C a následným přidáním roztoku hydroxidu amonného ke zvýšení hodnoty pH na 10. Roztok byl přemístěn do skleněné kádinky a byl zahříván na 100°C po 2h v olejové lázni. Výsledné produkty byly přefiltrovány a vysušeny v peci na 80°C přes noc. Výsledkem tohoto experimentu byl vysoce krystalický prášek CeO_2 s krystalovou strukturou fluoritového typu (viz obr.9). Slabě aglomerovaný stav tohoto prášku o velikosti částic pod 30nm a těsné vzdálenosti mezi částicemi byly charakteristiky, které vytvořily prášek vhodný pro různé metody výroby keramiky.



Obr. 9 Nanočástice CeO_2 za různých reakčních podmínek: a) právě vytvořené precipitáty kalcinované na 600°C po 2h, b) hydrotermálně zpracované částice po kalcinaci na 600°C po 2h, c) hydrotermálně zpracovaný prášek s aniontovým činidlem po kalcinaci na 600°C po 2h, d) hydrotermálně zpracovaný prášek s aniontovým činidlem po kalcinaci na 800°C po 2h [16].

Souza a Muccillo [17] využili precipitační metodu na přípravu oxidu ceričitého, jež byl dopován oxidem samaritým. Precipitáty byly vytvořeny smícháním roztoků dusičnanu ceritého s dusičnanem samaritým a přidáním močoviny a hexamethylentetraminu za pokojové teploty. Připravená sraženina byla ponechána 12h za aktivního míchání a pokojové teploty. Vlivem různého rozpouštědla byly připraveny různé precipitáty $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (viz obr. 10). Nanočástice byly nanoporézní s jedinou krystalovou strukturou. Tvar nanočástic byl hexagonální a jejich velikost se pohybovala v rozmezí 5-8nm.



Obr. 10 Částice $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ syntetizovány odlišnými rozpouštědly: a) voda, b) EtOH/voda, c) PrOH/voda, d) BuOH/voda [17].

HYDROTERMÁLNÍ METODA

Tato metoda využívající hydrotermální zpracování patří v současnosti mezi nejvíce používané techniky pro přípravu mikro a nanodisperzních funkčních oxidových materiálů s kontrolovanou mikromorfologií. Tvorba kovových oxidů za hydrotermálních podmínek je obvykle vícestupňový proces.

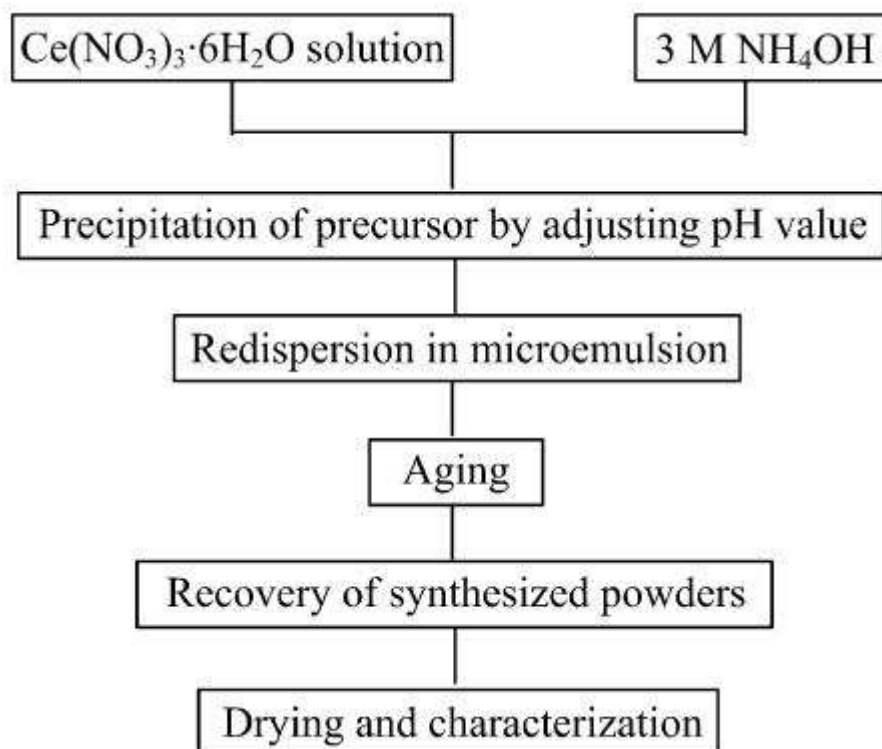
Hydrotermální syntéza je obecně úspěšnější v přípravě slabě aglomerovaných prášků, ale velikost krystalitů je větší než u metody precipitační [12].

Příklad hydrotermální syntézy oxidu ceričitého uvedl ve své práci V.K.Ivanov [12]. Hydratovaný oxid ceričitý ($\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) byl připraven z vodného roztoku amoniaku a vodného roztoku dusičnanu ceritého. Reakční teploty byly 500 až 700°C a tato metoda probíhala v destilované vodě nebo v roztocích KF, LiCl, LiBr, NaOH, K_2CO_3 , LiNO_3 a Li_2SO_4 . Výsledkem experimentu bylo zjištění, že zvýšení teploty zpracování a doby přípravy prášku, stejně jako zavedení mineralizujících činidel do reakční směsi, způsobily zvětšení velikosti částic oxidu ceričitého v celém objemu. Velikost částic závisela na podmínkách syntézy a ležela v rozmezí 30 až 100nm.

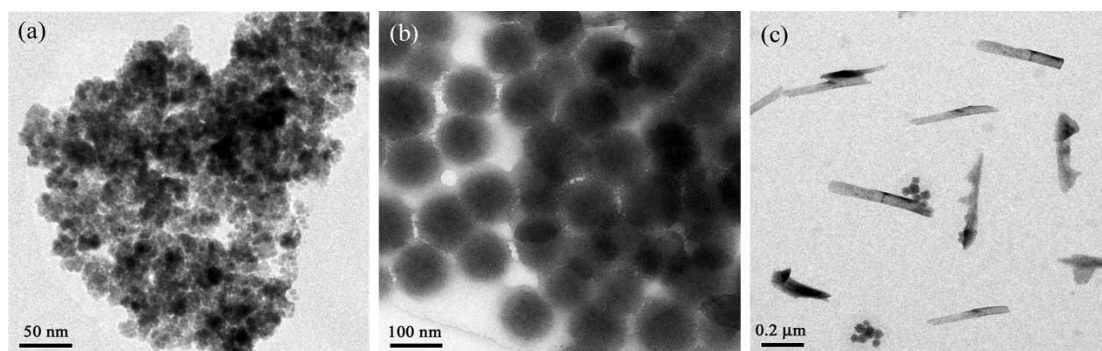
MIKROEMULZE

Tato metoda je široce využívána pro kontrolované syntézy nanočástic. Mnoho výzkumníků jako Huang a spol. [18] získali monodisperzní nanočástice CeO_2 s různou koncentrací a reakční teplotou mikroemulzního prostředí. Touto technikou syntézy získali nanočástice oxidu ceričitého ve tvaru podobajících se kometě a hranolkům. Mezi velmi důležité reakční podmínky mikroemulze patřila také hodnota pH reakčního prostředí. Tato podmínka výrazně ovlivňuje charakteristické vlastnosti a krystalinitu výsledných nanočástic.

Y. Huang a spol. [18] využili v přípravě nanočástic CeO_2 mimo jiné i metodu mikroemulze. Průběh jeho experimentu ukazuje obr.11. Výsledkem této syntézy nanokrystalů oxidu ceričitého, za daných podmínek (kontrolovaná hodnota pH původního roztoku v mikroemulzi o složení voda a olej, měnící se během syntézy z hodnoty 5 až na hodnotu 11), byla schopnost měnit morfologie CeO_2 z tvaru podobajícím se granulím, přes kuličkovitý tvar, až po tyčkovitý tvar (viz obr.12). Krystalové fáze před kalcinací (odstranění vody zahříváním) byly indexovány jako krychlový CeO_2 a $\text{Ce}(\text{OH})_4$, a molární zlomek CeO_2 ku $\text{Ce}(\text{OH})_4$ byl uveden hodnotou cca 0,25. Objemové ztrátá cca 12,2%, specifický povrch nanokrystalů CeO_2 se měnil z 103,11m²/g pro nanočástice, přes 53,89 pro nanokuličky až k 47,96 pro nanotyčky.



Obr. 11 Schéma syntézy prášku CeO_2 (solution - roztok, precipitation of precursor by adjusting pH value - precipitace výchozích částic změnou hodnoty pH, redispersion in microemulsion - redisperze v mikroemulzi, aging - stárnutí, recovery of synthesized powders - získání prášku ze syntézy, drying and characterization - sušení a charakterizace) [18].



Obr. 12 Vliv hodnoty pH na částice CeO_2 : a) pH=5, b) pH=8, c) pH=11 [18].

ULTRAZVUKOVÁ METODA

V posledních letech dochází k výraznému rozvoji syntéz v přítomnosti ultrazvukového pole. Je známo, že ultrazvukovou (sonochemickou) metodou lze získat nové materiály. Chemické účinky ultrazvukového záření vznikají z akustických kavitací (formací, růstem a intenzivním zkolabováním bublin v kapalném médiu), což má za následek okamžité zvýšení teploty a tlakových impulsů v daném prostředí. Mezi přednost této techniky patří skutečnost, že částice vzniklé v roztoku jsou rovnoměrně rozptýleny. Charakteristikou ultrazvuku a syntézami využívající ultrazvukové záření se zabývá následující kapitola.

3.2 VYUŽITÍ ULTRAZVUKU V CHEMII

3.2.1 CHARAKTERISTIKA ULTRAZVUKU

Ultrazvuk (US) je definován jako akustické vlnění, jehož frekvence leží nad 16kHz a horní hranice se obvykle udává kolem 5MHz pro plyny a 500MHz pro kapaliny a tuhé látky. Tyto hodnoty frekvencí se vyskytují nad oblastí slyšitelnosti a i když má ultrazvuk fyzikální podstatu stejnou jako zvuk, je sice neslyšitelný pro lidské ucho, avšak řada živočichů je schopno toto akustické vlnění vnímat – např. psi, netopýři, delfíni.

Vlnová délka ultrazvukových vln je menší než vlnová délka zvukového vlnění, tudíž ultrazvuk není tolik ovlivněn ohybem. Mezi jeho fyzikální vlastnosti také patří výrazný odraz od překážek, a také, že je méně pohlcován kapalinami a pevnými látkami než zvuk [6, 19].

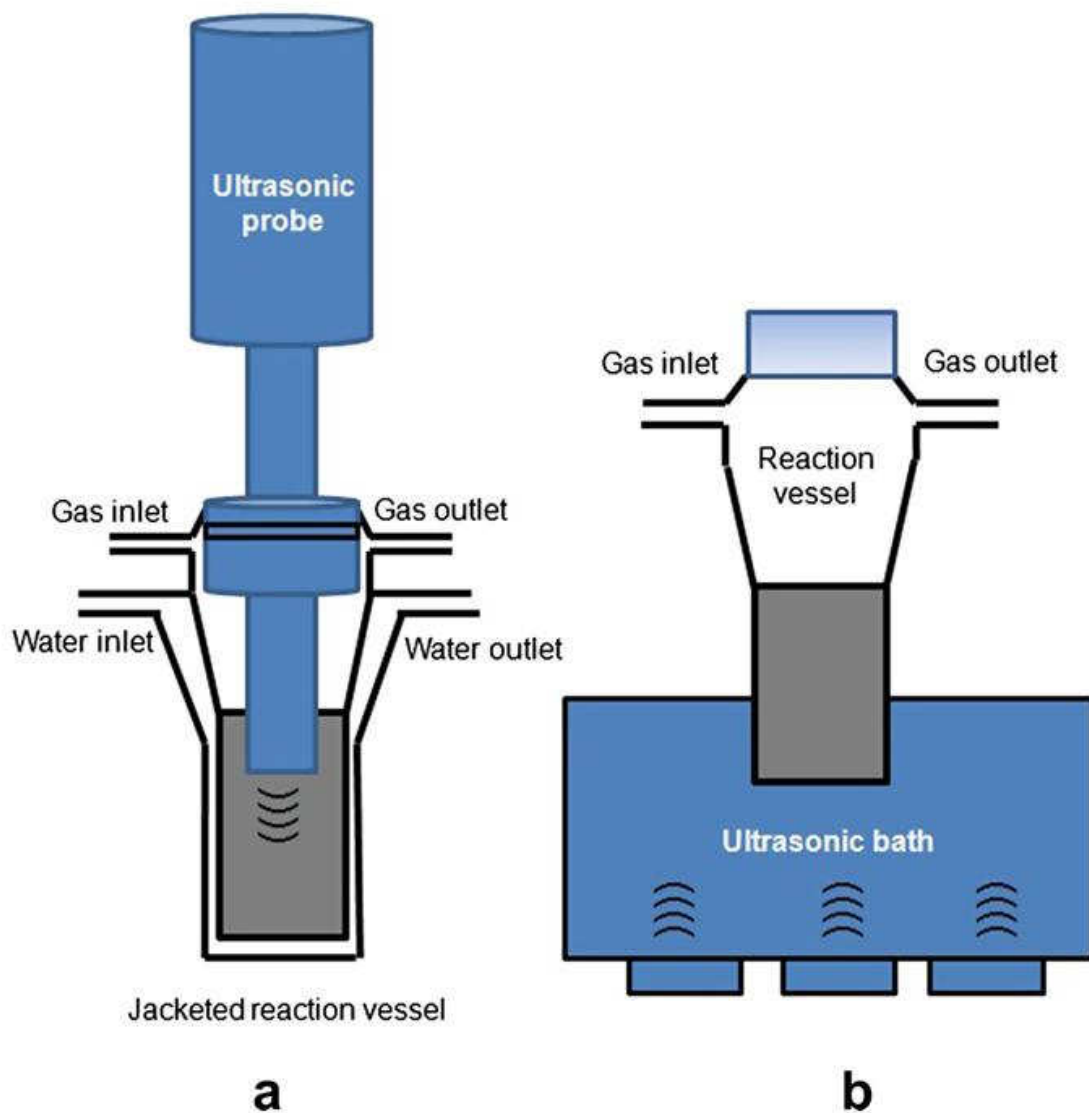
Ultrazvuk můžeme využívat v mnoha různých odvětvích průmyslů. Nejčastěji se s ultrazvukem setkáme v medicíně, kde se užívá v rozmezí frekvence 2 – 10MHz zejména v porodnictví pro sledování plodů. Ještě nižších frekvencí (20 – 50kHz) se používá ve fyzioterapii pro léčbu natažených svalů, rozpouštění krevních sraženin a při léčbě rakoviny. Mezi další odvětví, využívající ultrazvuk, patří strojírenství. Ve strojírenství US usnadňuje vrtání, broušení a řezání. Je užíván zejména pro zpracování tvrdých, křehkých materiálů jako je sklo nebo keramika. Další užití síly ultrazvuku je při svařování (plastů i kovů) a při odlévání kovových trubek. V průmyslové výrobě se US často využívá pro čištění a odmaštění strojírenských předmětů v ultrazvukové lázni. Mezi méně používané aplikace patří akustická filtrace. Další velmi důležité uplatnění ultrazvuku v chemii se nazývá sonochemie a je popsána v následujícím textu.

SONOCHEMIE

Sonochemie je jedna z mnoha možných oblastí uplatnění ultrazvukového záření, kde je US aplikován na chemické reakce nebo procesy. Fyzikální jev způsobující sonochemický proces je akustická kavitace (více v kapitole 3.2.2).

Ultrazvuk pro sonochemické reakce je získán z ultrazvukových zařízení. Existují dva základní typy US systémů – sondový a lážňový, které můžeme vidět na obr. 13. Například v experimentální práci Pinjariho a Pandita [1], jež se zabývala přípravou nanokrystalického prášku oxidu ceričitého v přítomnosti ultrazvukového pole, je využíváno ultrazvukové zařízení o těchto parametrech: provozní frekvence 22kHz, jmenovitý výkon 250W, plošný obsah ozařované části: $1,32 \times 10^{-4} \text{m}^2$, předpokládaná intenzita ultrazvuku $3,4 \times 10^5 \text{W/m}^2$.

Jak uvádí Pinjari a Pandit [1] ve svém článku, uplatnění ultrazvuku při chemických procesech je velmi slibná metoda syntéz materiálů (včetně syntézy prášku oxidu ceričitého) do blízké budoucnosti. Tyto syntézy mohou být využity zejména v aplikacích v oblasti nanotechnologie, kde sonochemické metody jsou rychlejší, jednodušší a jsou ekonomicky a ekologicky příznivé než metody klasické [1].



Obr. 13 Ultrazvukové systémy: a) – ultrazvukový sondový systém (ultrasonic probe - ultrazvuková sonda, gas inlet - vtok plynu, gas outlet - odtok plynu, water inlet - vtok vody, water outlet - odtok vody, jacketed reaction vessel - plášťová reakční nádoba), **b) ultrazvukový systém s lázní** (gas inlet - vtok plynu, gas outlet - odtok plynu, reaction vessel - reakční nádoba, ultrasonic bath - ultrazvuková lázeň) [6].

3.2.2 APLIKACE ULTRAZVUKU

Aplikace ultrazvuku ve fyzikálních a biologických vědách můžou být rozděleny na dvě hlavní skupiny:

- aplikace ultrazvuku o nízké frekvenci nebo výkonu (20–100kHz)
- aplikace ultrazvuku o vysoké frekvenci nebo aplikace diagnostického ultrazvuku (2–10MHz).

Energie ultrazvuku je pokládána za účinek zvukových vln v prostředí. Ultrazvuk může být využíván pro různé aplikace jako je například ultrazvukové leštění, vrtání, pájení, chemické procesy a emulgace.

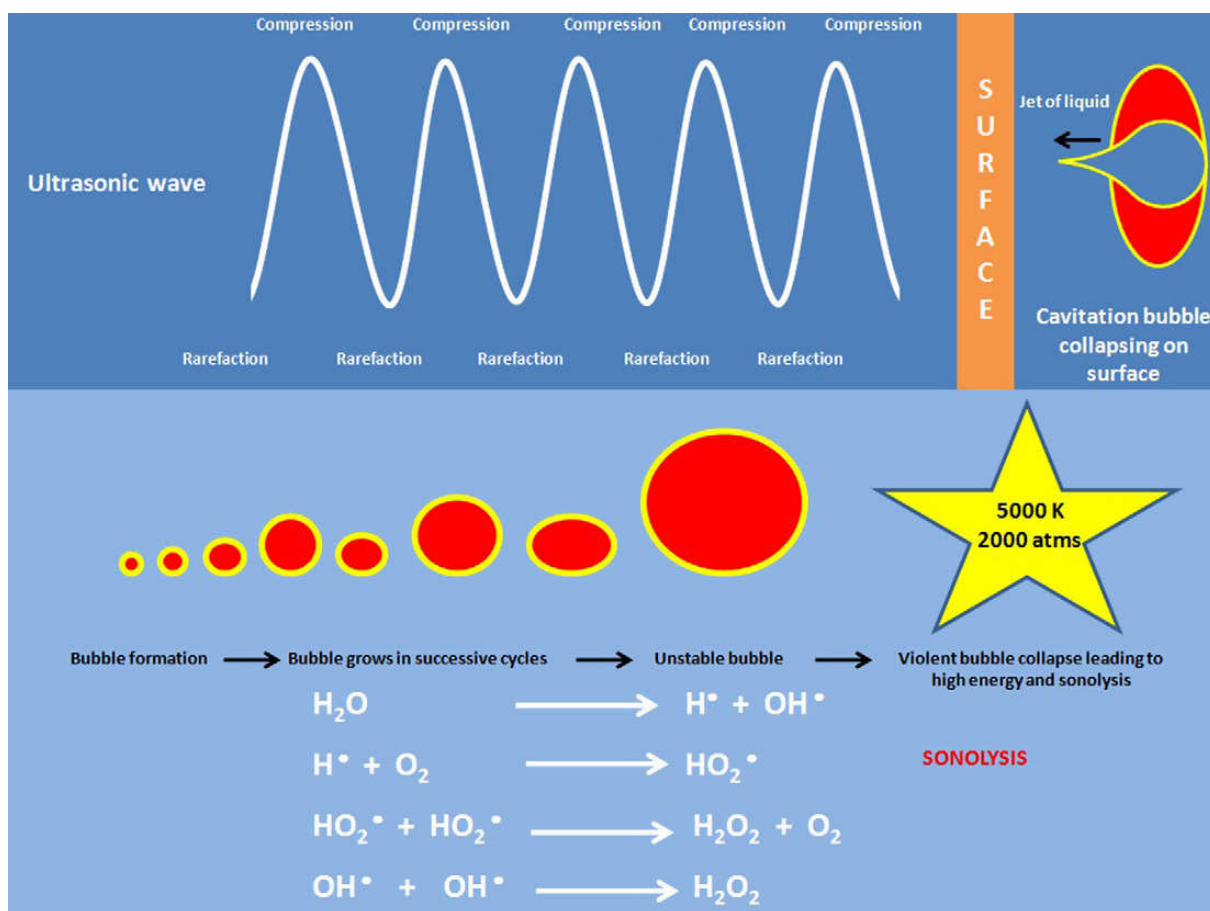
V posledních několika letech se použití ultrazvuku široce rozšířilo hlavně v chemickém průmyslu, ve výrobním průmyslu a při tvorbě nových produktů. Tato oblast výzkumu je nazvána sonochemie. Sonochemie se týká především reakcí souvisejících s kapalinami. Vede ke zvýšení rychlosti reakce, výnosnosti výsledných produktů a narušení povrchů.

Hlavní příčinou pro většinu pozorovaných účinků ultrazvuku na povrchy a chemické reakce je výskyt kavitačního efektu. Kavitace se objevuje jako sekundární důsledek, průchodu ultrazvukových vln přes kapalně prostředí (viz obr. 14). Je to jev, ve kterém jsou formovány mikrobubliny, které mají po určitém procesu tendenci kolabovat (implodovat). Intenzivní zkolabování v kapalině vede k vytvoření proudů kapaliny o vysoké rychlosti. Ultrazvuk se skládá ze střídající se komprese a ředících cyklů. Během ředících cyklů, jsou záporné tlaky vyvinuty vysokým výkonem ultrazvuku a jsou natolik silné, aby překonaly intermolekulární van der Waalsovy síly v kapalině. Následná komprese cyklů může způsobit zkolabování mikrobublin, které nastane téměř okamžitě s uvolněním velkého množství energie. Tvorba bublin je třífázový proces sestávající z nukleace bublin, růstu bublin a kolapsem plyných bublin naplněných parami, v kapalně fázi. Tato transformace bublin z nízké energetické hustoty zvukového pole do vysoké hustoty energie je způsobena absorpcí energie ze zvukových vln u jednoho nebo více cyklů a jejich uvolnění během krátkých časových intervalů. Kavitační jev je znám jako způsob narušení, emulgace, molekulární degradace, sonoluminiscence a sonochemického zvýšení reaktivity připsaných pouze zhroucení kavitačních bublin. Kolaps kavitačních bublin vede k téměř adiabatickému ohřevu par uvnitř bublin a vytvoření tzv. „hot-spot“ v kapalinách, kde:

1) Vysoká teplota (cca 5000K) a vysoký tlak (cca 2000atms) jsou vytvářeny s ochlazovací rychlostí 10^{9-10}Ks^{-1} , což je sledováno během kolabování kavitačních bublin.

2) Mezipovrchová oblast mezi kavitačními bublinami a podstatnou částí roztoku je rozhodující. Teplota je nižší ve vnitru bublin než vně, ale dostatečně vysoká pro tepelný rozklad rozpuštěných látek, což vede k dosažení větší lokální koncentrace hydroxylových radikálů v této oblasti.

3) Reakce molekul rozpuštěných látek s vodíkovými atomy a hydroxylovými radikály se odehrávají v celém objemu roztoku při teplotě okolí.



Obr. 14 Kavítace bublin během střídaného stlačování a ředících cyklů působením ultrazvukových vln [6] (ultrasonic wave - ultrazvukové vlny, compression - stlačení, rarefaction - ředění, surface - povrch, jet of liquid - proud kapaliny, cavitation bubble collapsing on surface - kolaps kavitačních bublin na povrchu, bubble formation - tvorba bublin, bubble grows in successive cycles - růst bublin v postupných cyklech, unstable bubble - vznik nestabilních bublin, violent bubble collapse leading to high energy and sonolysis - intenzivní kolaps bublin vedoucí k vysoké energii a sonolýze, sonolysis - sonolýza).

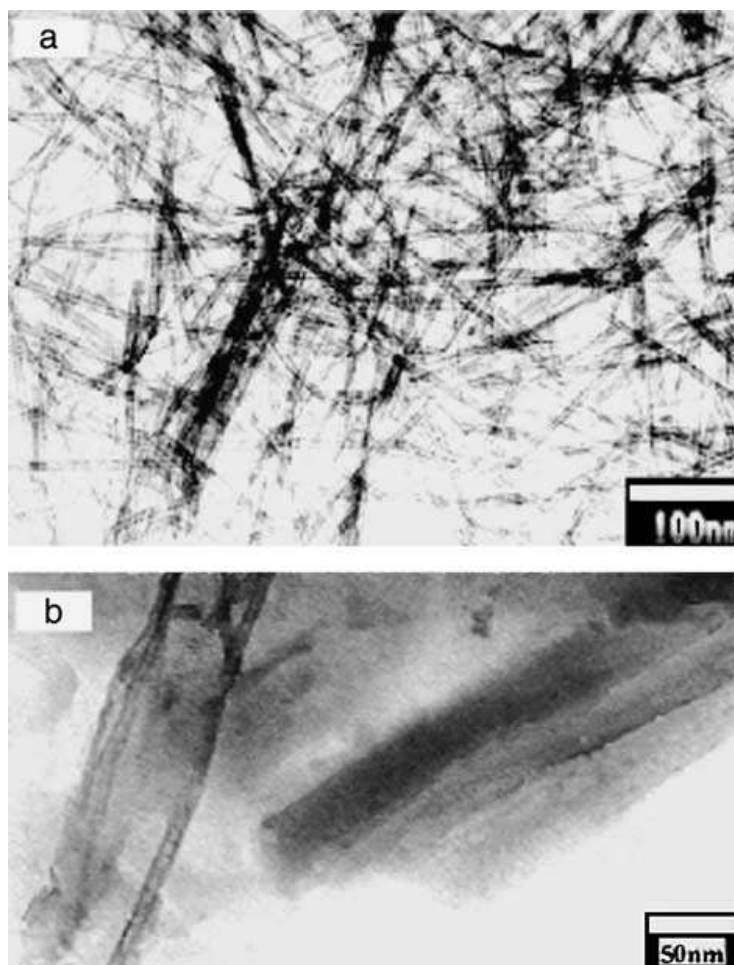
SYNTÉZY VYUŽÍVAJÍCÍ ULTRAZVUK

Syntézy využívající ultrazvukové záření jsou metody, které jsou osvědčeny v přípravě velmi jemných částic (v nanorozměrech). Produkty, vytvořené syntézami s využitím ultrazvuku, se výrazně liší v jejich morfologii. Pomocí ultrazvukových metod můžeme morfologii částic jen částečně kontrolovat, protože tvary produktů jsou méně předvídatelné. Prvně vytvořené nanoprodukty byly buď kulovité nebo téměř kulovité struktury. V průběhu let, výzkumné skupiny na celém světě získaly touto metodou tvary podobající se nanotrubičkám, nanotyčkám, shlukům fullerenu, vydutým kuličkám a mnoha dalším [20,21].

Například Gedanken [20] využil sonochemickou metodu na výrobu uhlíkových nanotrubiček. V jeho experimentu aplikoval ultrazvuk na kapalný chlorobenzen s ZnCl_2 částicemi a o-dichlorobenzen s ZnCl_2 a Zn částicemi. Polymer a neuspořádaný uhlík, které byly vytvořeny kavitačním kolapsem v homogenní kapalině, byly chlazený mezičásticovou kolizí vyvolanou vířivými proudy a nárazovými vlnami. Následně polymer, který byl vytvořen homogenní metodou, byl přeměněn na uhlíkové nanotubičky. Nový typ uhlovodíkových nanotrubiček byl získán sonikací (použití ultrazvuku) Si nanočástic (které se podobaly drátkům s kruhovým průřezem) s běžným organickým rozpouštědlem za daných podmínek - pokojová teplota a atmosférický tlak. Gedanken [20] ve své práci uvedl, že využití ultrazvuku podporuje nejen reakce mezi SiH_x a organickými molekulami, ale také usnadňuje vytvoření různých typů/tvarů uhlíkových nanostruktur.

Rozměrnost nanostruktur a jejich důležitost je nejlépe ukázána v oblasti polovodičů, kde rozmanitost různých nanostruktur byla využita pro materiály vyžadující různorodé optické vlastnosti. Touto metodou se vyrábí zejména nanočástice oxidů přechodových kovů, jako jsou např. titan, chrom, mangan, molybden, galium a další. Připravené materiály byly zhotoveny buď jako amorfnní částice nebo nanokrystalické částice [20,21].

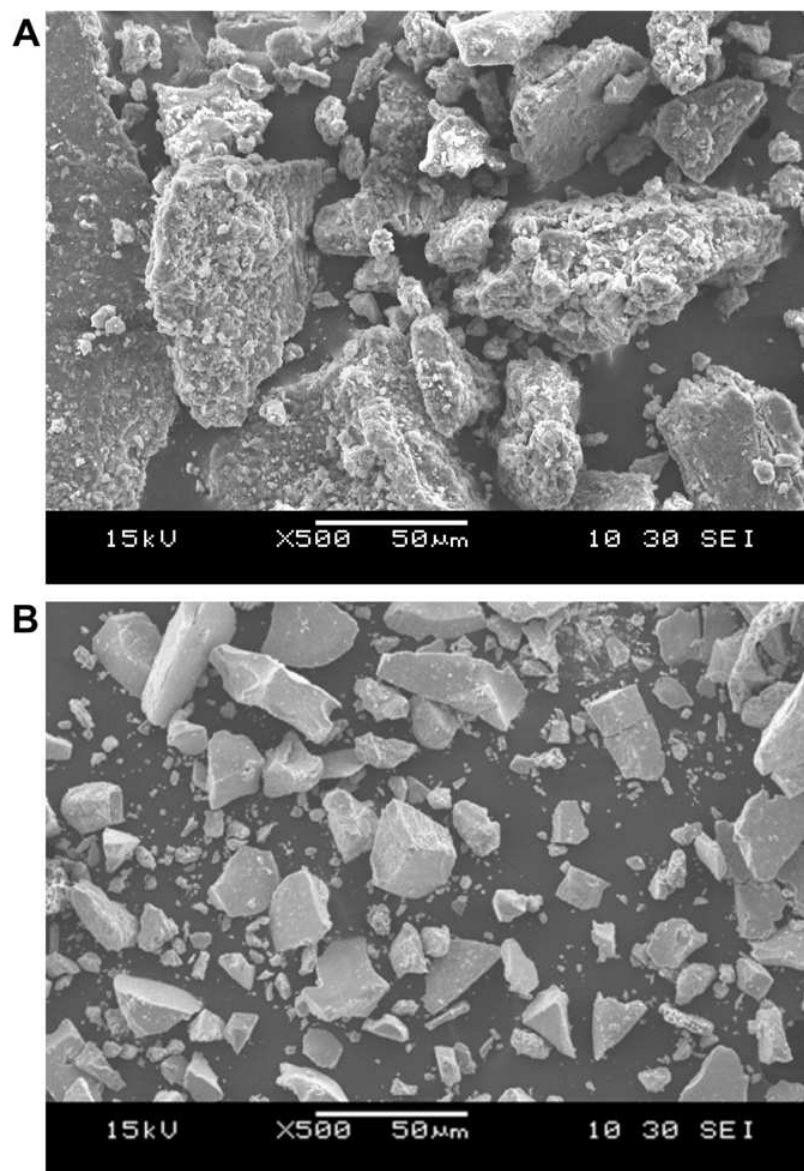
Mezi typické ultrazvukové syntézy anorganických materiálů patří syntéza prášku oxidu titaničitého. Touto syntézou získal Gedanken [20] částice o průměru 20nm, které byly ovlivněny ultrazvukem v 10M NaOH vodného roztoku v teflonové nádobě. Sonikace probíhala po dobu 60min. Následně byl roztok v teflonové nádobě přemístěn do olejové lázně a udržován na teplotě 110°C po 4h. Za těchto podmínek byly získány částice tvaru nanokrystalků protáhlého tvaru (viz obr.15).



Obr. 15 Morfologie oxidu titaničitého: a) nanotrubičky oxidu titaničitého, b) prášek oxidu titaničitého, který byl získán při použití ultrazvuku po dobu 4h za teploty 110°C [20].

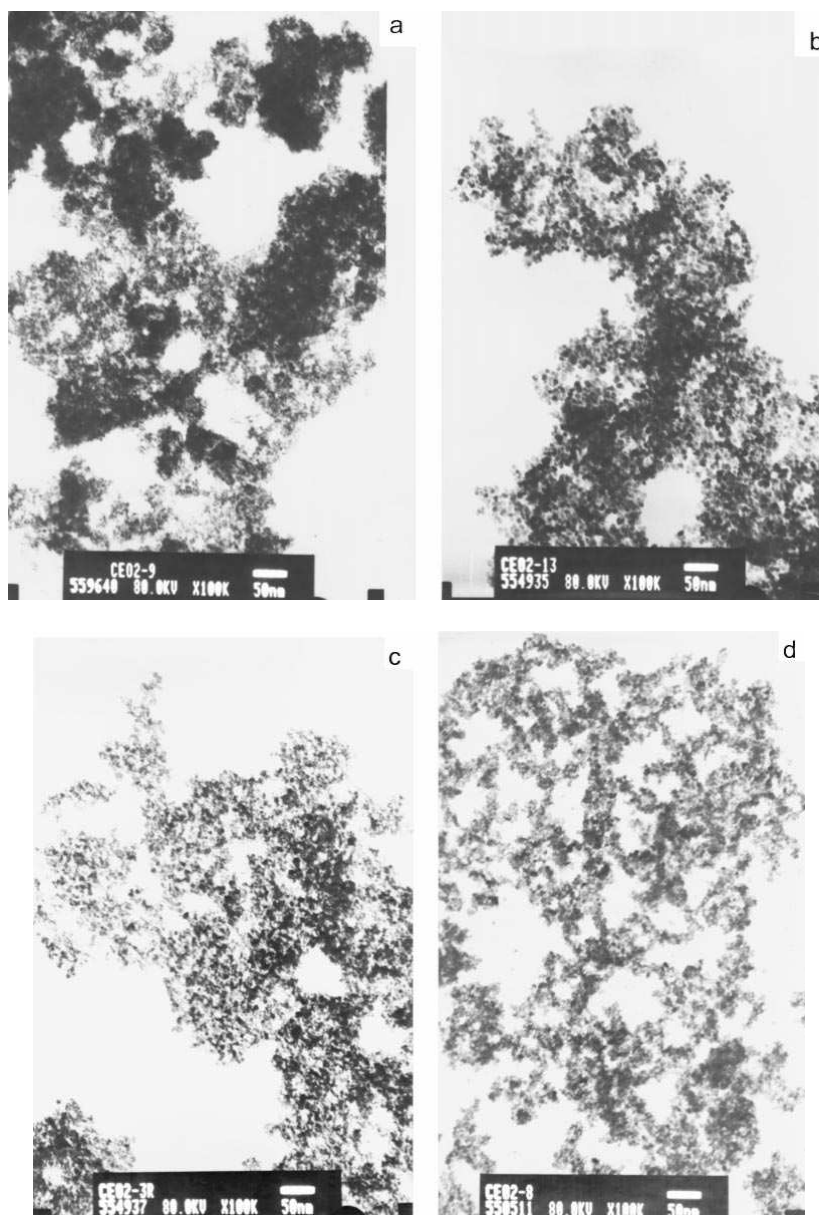
V současnosti se rozvoj použití ultrazvuku v syntézách využívá kromě jiného také v oblasti syntéz oxidu ceričitého.

Experimentální práce Pinjariho a Pandita [1] se zabývala syntézami CeO_2 . Konkrétně se věnovala, mimo syntézy prováděné konvenčním způsobem, syntézami využívající ultrazvukového záření. Částice oxidu ceričitého připravili z roztoku dusičnanu ceritého srážením s hydroxidem sodným za přítomnosti ultrazvukového pole po dobu 20min za teploty 35°C. Hlavním výsledkem tohoto experimentu, který se porovnával s výrobou prášku oxidu ceričitého konvenčními metodami, bylo snížení reakční doby tvorby CeO_2 (konvenční metoda trvala cca 4h), zvýšení výnosu syntézy při dostatečném ozařování při stejné reakční době a zmenšení velikosti částic výsledného prášku s využitím ultrazvuku (až na cca 6nm). Využití ultrazvuku mělo vliv také na morfologii částic. Částice byly po ozařování světlem žluté barvy, hladké a výrazně jemnější oproti konvenční metodě (viz obr.16).



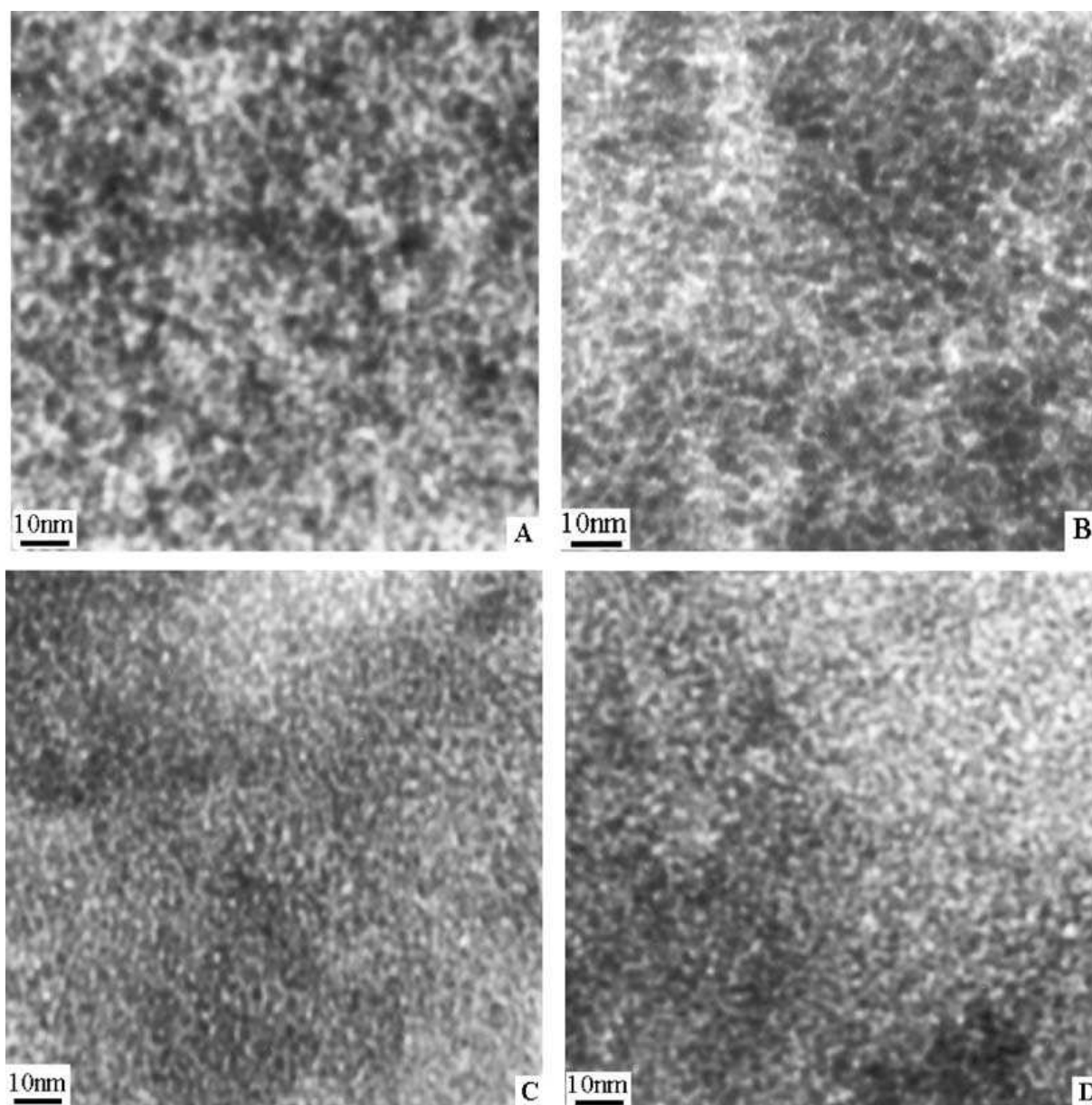
Obr. 16 Částice CeO_2 při zvětšení 500x připravené A) konvenční metodou, B) metodou využívající ultrazvuk [1].

Dále například Yin a spol. [21] připravili nanočástice CeO_2 smícháním dusičnanu ceritého ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), azodikarbonamidu ($\text{H}_2\text{NCON=CONH}_2$) a aditivních látek (např. ethylendiamid, hydroxid tetraethylamonný,...). Roztok těchto látek byl ozařován ultrazvukem po dobu 3h vysoko-intenzivní ultrazvukovou sondou za pokojové teploty. Během ozařování teplota reakční směsi vzrostla o 80°C a hodnota pH byla po ukončení reakce zvýšena. Touto syntézou byl získán světle žlutý jemný prášek oxidu ceritého. Bez použití aditiv byly nanočástice s kubickou krystalovou strukturou, fluoritového typu, které byly vysoce aglomerovány a velikost částic byla přibližně 5,9 nm. Při použití aditivních látek byl získán prášek oxidu ceritého s kubickou krystalovou strukturou fluoritového typu (pro všechny variace aditiv) (viz obr.17). Velikost částic silně závisela na povaze aditiv (např. při použití ethylendiamidu byly získány částice menší než cca. 3,5nm). Výsledkem adsorpce aditiv na povrchu nanočástic CeO_2 bylo zabránění agregace částic oxidu ceritého.



Obr. 17 Částice CeO_2 připravené z dusičnanu ceritého, azodikarbonamidu a aditiv:
a) ethylendiamid, b) hydroxid tetramethylamonný, c) hydroxid tetraethylamonný,
d) hydroxid tetrabutylamonný [21].

Yu a spol. [22] použil pro přípravu prášku oxidu ceričitého $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Roztok byl nepřetržitě ozařován ultrazvukem po 3h vysoko-intenzivní ultrazvukovou sondou. Během sonikace vzrostla teplota roztoku až na 80°C . Výsledná mikrostruktura prášku byla pozorována pomocí TEM (viz obr.18) a bylo zjištěno, že aglomerovaný monodisperzní nanočástice mají velikost několik nanometrů. Použití oxidu zirkoničitého jako aditivum oxidu ceričitého zlepšil nejen kyslíkovou kapacitu uskladnění CeO_2 a tepelný odpor, ale také zvýšil katalytické účinky za nižších teplot.



Obr. 18 Tuhý roztok CeO_2 a dopovaného CeO_2 oxidem zirkonitým: A) CeO_2 , B) $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$, C) $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, D) $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ [22].

Z uvedených výsledků je patrné, že morfologie oxidu ceričitého je silně závislá na reakčních podmínkách (reakční teploty a časy, hodnota pH a typ použité báze, teplota a doba stárnutí, typ reaktantu, atd). Cílem této práce je rozšířit současné znalosti o výsledky studia vlivu reakčních podmínek (zejména PH a doby stárnutí) a působení ultrazvukového pole na morfologii prášků na bázi CeO_2 a Sm_2O_3 připravených klasickou precipitační syntézou z dusičnanů příslušných prvků.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

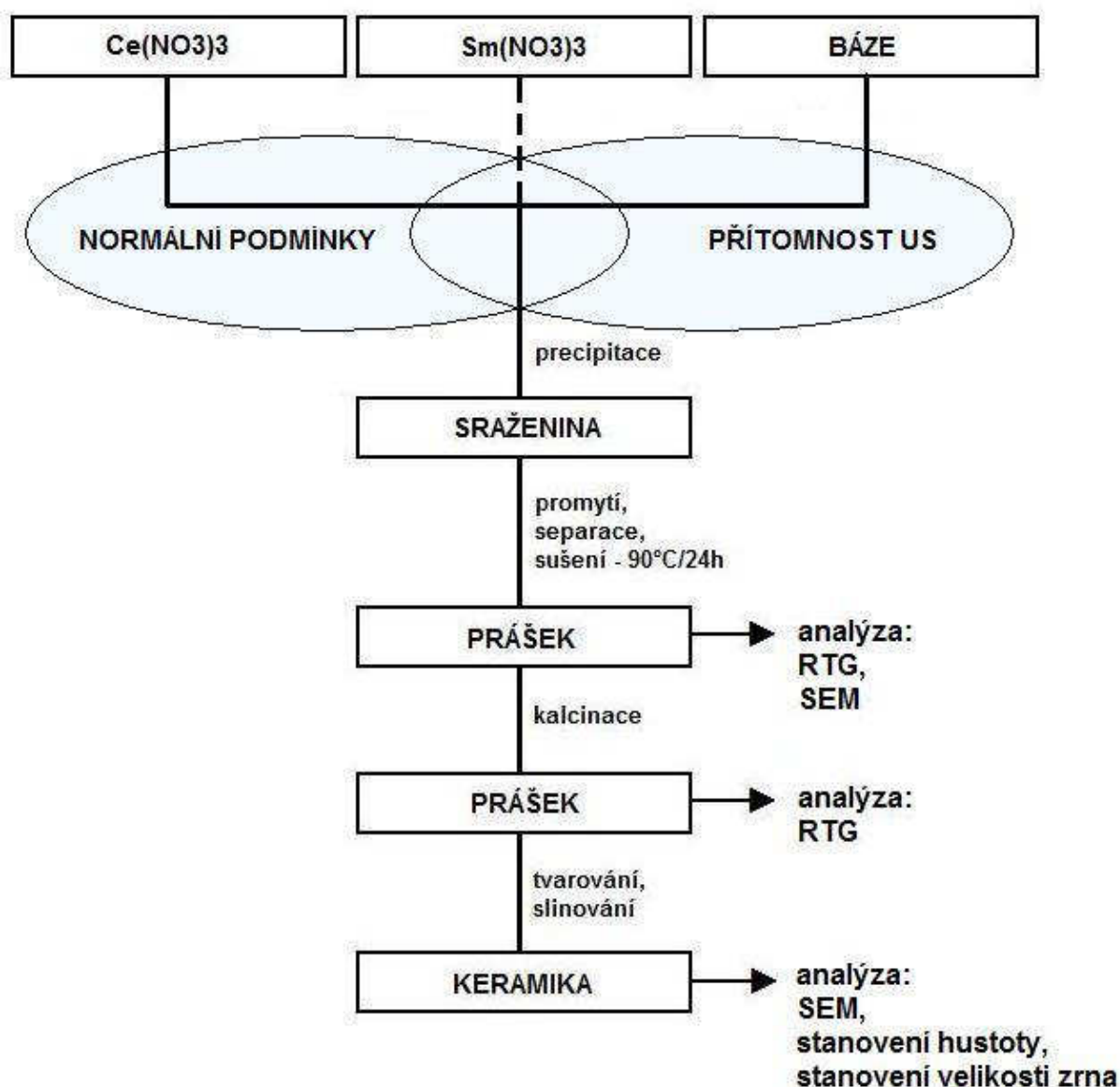
4.1 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL

POUŽITÉ CHEMIKÁLIE:

- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (laboratorní výroba z $\text{CeO}_2 + \text{HNO}_3$, VUT Brno)
- $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (laboratorní výroba z $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$, VUT Brno)
- CeCl_3 (laboratorní výroba z $\text{CeO}_2 + \text{HCl}$, VUT Brno)
- SmCl_3 (laboratorní výroba z $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{HCl}$, VUT Brno)
- NH_4OH (Penta, ČR)
- NaOH (ONEX, ČR)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Kojetín, ČR)
- deionizovaná voda

4.2 METODICKÁ ČÁST EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE

Tato práce se zabývá přípravou prášku nanokrystalického oxidu ceričitého, oxidu samaritého a oxidu ceričitého dopovaného oxidem samaritým. Pro výrobu tohoto prášku byla použita precipitační metoda za normálních podmínek a v přítomnosti ultrazvuku. Schéma přípravy oxidu ceričitého, oxidu samaritého nebo oxidu ceričitého dopovaného oxidem samaritým je uvedeno na obr. 19. Příprava oxidu ceričitého probíhala za různých podmínek: teplota, přítomnost ultrazvukového pole, hodnota pH a doba stárnutí.



Obr. 19 Schéma syntézy.

SYNTÉZA OXIDU CERIČITÉHO, OXIDU SAMARITÉHO A OXIDU CERIČITÉHO DOPOVANÉHO OXIDEM SAMARITÝM

Oxid ceričitý byl připraven precipitační reakcí. Základem této reakce bylo srážení oxidu ceričitého z roztoku dusičnanu ceritého. Schéma reakčního zařízení pro tuto metodu je vidět na obr. 20.

Oxid ceričitý byl připraven smícháním vodného roztoku dusičnanu ceritého ($37,5\text{g Ce(NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 300\text{ml H}_2\text{O}$) s vodným roztokem hydroxidu amonného ($50\text{ml koncentrovaného NH}_4\text{OH} + 300\text{ml H}_2\text{O}$) při teplotě 50°C . pH reakční směsi bylo 11-12. V případě syntézy P byla pro zajištění širší škály pH použita jako báze NaOH. Vzniklý produkt byl intenzivně míchán po dobu 30min. Po dané době stárnutí (0 – 5dní) byla sraženina opakovaně promyta destilovanou vodou do získání neutrální hodnoty pH a vysušena v sušárně na 90°C po dobu 24h. Část prášku byla dále kalcinována na 300°C po 24h v sušárně. V případě precipitace v US poli probíhala syntéza stejným způsobem, avšak srážení probíhalo v přítomnosti ultrazvuku (lázňový US reaktor RADAN viz obr. 21) s uspořádáním reakční aparatury dle schématu na obr. 22. Shodným způsobem (s příslušnými navážkami reaktantů odpovídajícím 15g výtěžku) byly připraveny prášky Sm_2O_3 a CeO_2 dopovaný Sm_2O_3 . Reakční podmínky jednotlivých syntéz jsou shrnuty v tab. 2.

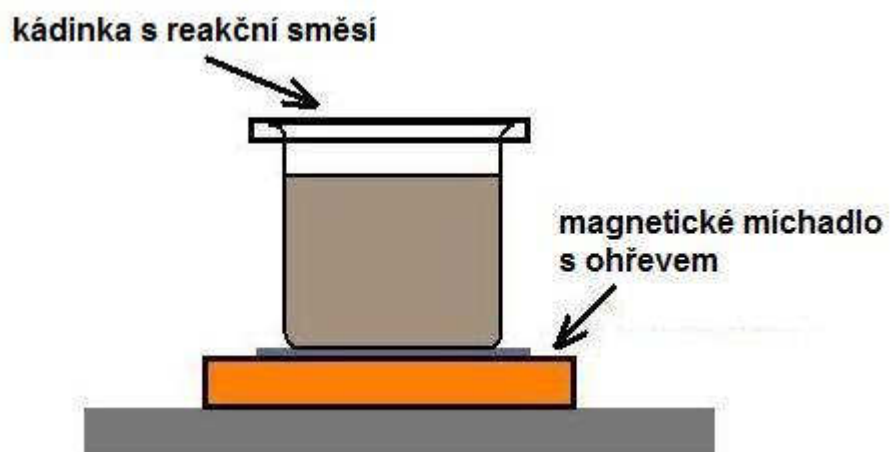
Tab. 2 Podmínky syntéz nanokrystalického CeO_2 , Sm_2O_3 a dopovaného CeO_2 .

Syntéza	Reaktanty	Báze	Reakční podmínky					
			Teplota	Doba reakce	pH	Přítomnost ultrazvuku	Intenzita ultrazvuku	Doba stárnutí
A	CeN	NH_4OH	50°C	30min	12	Ne	-	-
B	CeN	NH_4OH	50°C	30min	12	Ne	-	5 dní
C	CeN	NH_4OH	$22-32^\circ\text{C}$	30min	12	Ano	500W	-
D	CeN	NH_4OH	$26-62^\circ\text{C}$	30min	12	Ano	1000W	-
E	CeN	NH_4OH	$26-38^\circ\text{C}$	30min	12	Ano	500W	5 dní
F	CeN	NH_4OH	$26-66^\circ\text{C}$	30min	12	Ano	1000W	5 dní
P	CeN	NaOH	$31-45^\circ\text{C}$	30min	8,30 až 12,05	Ne	-	5 dní
G	SmN	NH_4OH	$22-54^\circ\text{C}$	30min	12	Ano	1000W	-
H	SmN	NH_4OH	$26-58^\circ\text{C}$	30min	12	Ano	1000W	5 dní
I	SmN	NH_4OH	50°C	30min	12	Ne	-	-
J	SmN	NH_4OH	50°C	30min	12	Ne	-	5 dní
L	CeSmN	NH_4OH	$22-40^\circ\text{C}$	30min	12	Ano	1000W	-
M	CeSmN	NH_4OH	$24-44^\circ\text{C}$	30min	12	Ano	1000W	5 dní
N	CeSmN	NH_4OH	50°C	30min	12	Ne	-	-
O	CeSmN	NH_4OH	50°C	30min	12	Ne	-	5 dní

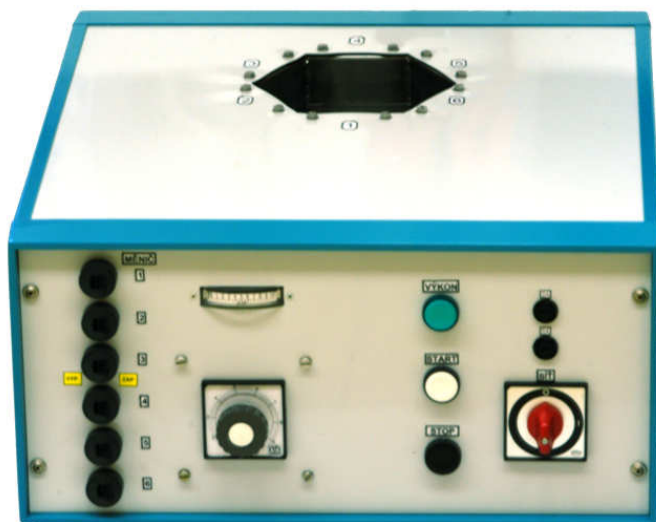
$\text{CeN} = \text{Ce(NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$\text{SmN} = \text{Sm(NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

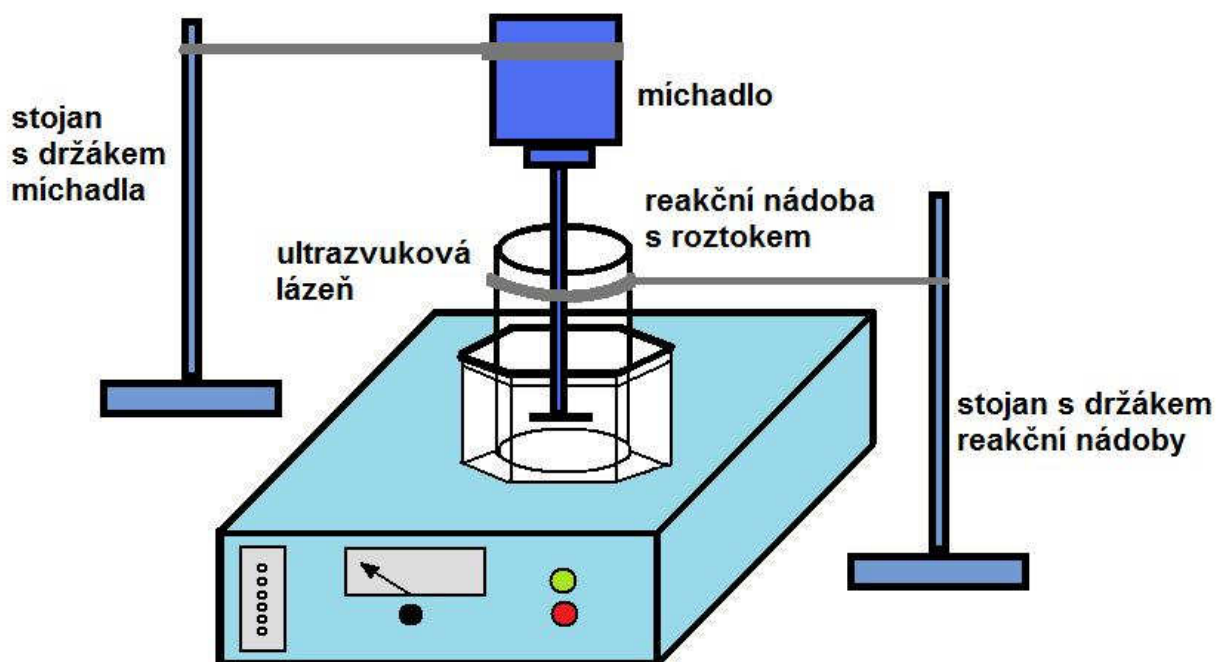
$\text{CeSmN} = \text{Ce(NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Sm(NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



Obr. 20 Schéma reakčního uspořádání pro precipitační metodu.



Obr. 21 Lázňový ultrazvukový generátor se šesti nezávislými ultrazvukovými měniči a celkovým příkonem 1000W (Radan, ČR).



Obr. 22 Schéma zařízení pro precipitační metodu v přítomnosti ultrazvukového pole.

ANALÝZY PRÁŠKŮ

Prášky byly analyzovány pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) a rentgenové práškové difrakce (RTG).

Analýza mikrostruktury

Metodou rastrovací elektronové mikroskopie byla studována morfologie připravených prášků nedopovaného oxidu ceričitého, oxidu samaritého a oxidu ceričitého dopovaného oxidem samaritým na přístroji XL 30 (firma Philips). Vzorky byly připraveny ze suspenzí jednotlivých produktů, které byly dispergovány v etanolu a v ultrazvukové lázni a následně pokoveny vrstvou Au/Pd. (Pro vytvoření obrazu struktury jsme u metody rastrovací elektronové mikroskopie využili sekundárních elektronů o energii cca 50eV.)

Analýza fázového složení

Pomocí RTG bylo studováno fázové složení připravených prášků. Rentgenová difrakce byla měřena na přístroji X'Pert (firma Philips, později PANAnalytical) s užitím $\text{CoK}\alpha$ záření. Kvalitativní analýza byla provedena pomocí programu HighScore Plus a databáze JCPDS PDF-4. Vzorky pro RTG byly připraveny z jemně namletého prášku, který byl nanesen v tenké vrstvě na křemíkovou nedifraktující monokrystalovou podložku. Prášková rentgenová difrakce byla měřena v rozsahu úhlů $10\text{--}125^\circ$ s velikostí kroku $0,008^\circ$ a dobou měření 30s na krok.

PŘÍPRAVA KERAMIKY

Vybrané vzorky kalcinovaných prášků (B, F, M a O) byly vakuovány po dobu 10min a vylisovány v latexové formě do tvaru válečků pomocí lisu Autoclave engineering (USA) nejprve tlakem 40MPa po 5 minut a poté 300MPa po dobu 5 minut. Vylisované vzorky byly slinovány v peci s postupným zvyšováním teploty po kroku 10°C/min na cílovou teplotu 1500°C, výdrž 2h a postupným snižováním teploty po 25°C/min.

ANALÝZY KERAMIK

U vzorků keramik byla vyhodnocena mikrostruktura (SEM), hustota (Archimédova metoda) a střední velikost zrn (průsečíková metoda).

Analýza mikrostruktury

Metodou rastrovací elektronové mikroskopie byla hodnocena mikrostruktura keramiky. Keramické vzorky byly pro tuto metodu připraveny zalitím do polystyrenu (v sušárně na 205°C po dobu 80min), broušením a leštěním (viz tab. 3) a tepelným leptáním (postupné zvyšování teploty po 10°C na 1450°C, výdrž 5min a postupné snižování teploty po 20°C na pokojovou teplotu).

Tab. 3 Parametry broušení a leštění vzorků keramiky.

	Druh brusného nebo leštícího kotouče	Přítlačná síla [N]	Počet otáček	Druh otáček	Čas [min]	Spec. podmínky
1.	MD-Piano 120	30	300	nesousledné	6	-
2.	MD DAC 9 μm	15	150	sousledné	30	jar
3.	MD DAC 3 μm	15	150	sousledné	20	jar
4.	MD DAC 1 μm	10	150	sousledné	15	jar

Vyhodnocení hustoty

Hustota slinutých těles byla stanovena pomocí Archimédovy metody dle normy ČSN EN 623-2.

Určení střední velikosti zrna

Průsečíkovou metodou byla určena střední velikost zrna u keramických vzorků. Na dané fotografii bylo zakresleno 5 úseček o různých délkách a pod různými úhly. Byla spočítána zrna protnutá úsečkami a z délky úseček a pomocí zvětšení snímku byl spočítán aritmetický průměr jejich velikostí.

5. VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ A DISKUZE

FÁZOVÉ SLOŽENÍ PRODUKTŮ

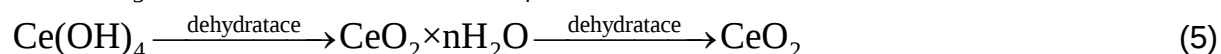
Z výsledků RTG analýz (viz příloha obr. 23 – 28) je zřejmé, že precipitační syntézou byl připraven nanokrystalický nedopovaný oxid ceričitý, oxid samaritý a dopovaný oxid ceričitý oxidem samaritým.

Oxid ceričitý

Na obr. 23 – 25 (viz příloha) můžeme vidět RTG spektra sušených a kalcinovaných vzorků prášků nedopovaného oxidu ceričitého. Vznik předpokládaného produktu – oxidu, byl nepřímo potvrzen zjištěnými hmotnostními výtěžky reakcí. Hmotnostní výtěžky připravených prášků se pohybovaly v rozmezí od 89,92% do 97,14% a jsou uvedeny v tab. 4. Ztráty byly způsobeny během přípravy a zpracování prášků (např. při proplachování, použití hydratovaných prášků, atd.).

Ze spekter je patrné, že oxid ceričitý vznikl ihned po vysušení a kalcinaci se jeho krystalita nezvýšila. Spektra se od sebe nelišila, a proto pro další zpracování prášku bylo z hlediska fázového složení postačující pouze jeho vysušení. Současně na obr. 26 lze vidět, že na fázové složení a krystalitu produktů neměl výrazný vliv ani ultrazvuk. RTG spektra prášků připravených bez přítomnosti ultrazvuku a s přítomností ultrazvuku (o intenzitě 500W nebo 1000W) byla shodná.

Vzhledem k obecnému průběhu precipitace dle rovnic (3) – (5), kdy hydrolýza (3) a oxidace (4) mohou probíhat současně, můžeme po vysušení předpokládat vznik různě hydratovaného CeO_2 .



RTG analýza není schopna zachytit rozdíly v hydrataci, proto byly stanoveny hmotnostní úbytky mezi sušením a kalcinací.

Předpokládané úbytky při přechodu hydroxidu ceričitého na oxid ceričitý byly u připravených prášků daleko menší než teoretické hodnoty (ztráty připravených prášků cca 4,02%, teoretické ztráty 17,30%). Z hmotnostních úbytků se dá předpokládat, že po sušení vznikl částečně hydratovaný oxid ceričitý s pravděpodobným vzorcem $\text{CeO}_2 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ a po kalcinaci došlo pouze k úplné dehydrataci (viz tab. 5). Vzhledem k tomu, že kalcinaci došlo k další dehydrataci produktů byly všechny prášky před dalším zpracováním kalcinovány.

Tab. 4 Celkový hmotnostní výtěžek syntéz.

VZOREK	Hm. výtěžek po kalcinaci [%]
A	96,13
B	96,24
C	93,82
D	95,67
E	96,33
F	96,54
G	91,07
H	92,69
I	90,65
J	92,31
L	89,92
M	96,85
N	93,56
O	97,14

Tab. 5 Hmotnostní rozdíly prášků CeO₂ po vysušení (90°C/24h) a po kalcinaci (300°C/24h).

Vzorek	Hmotnost CeO ₂ po sušení [g]	Hmotnost CeO ₂ po kalcinaci [g]	Δm [g]	% Δm	Teoretické % Δm
A	10,356	9,955	0,401	3,87	17,30
B	14,606	14,057	0,549	3,76	
C	10,453	9,807	0,646	6,18	
D	14,681	14,046	0,635	4,33	
E	13,837	13,329	0,508	3,67	
F	13,861	13,382	0,479	3,46	
P	4,203	4,083	0,120	2,85	
průměr	11,71	11,24	0,48	4,02	17,30

Oxid samaritý

RTG spektra připraveného prášku oxidu samaritého precipitační metodou za přítomnosti ultrazvuku o maximálním výkonu po vysušení (90°C/24h) a po kalcinaci (300°C/24h) jsou odlišná (viz příloha obr. 27). Po vysušení prášku vznikl hydroxid samaritý a teprve kalcinací byl připraven oxid samaritý. Kalcinace měla výrazný vliv na fázové složení a bylo tedy nutné, aby před dalším zpracováním prášku proběhla.

Teoretický hmotnostní úbytek při přechodu hydroxidu samaritého na oxid samaritý je 13,41% (viz tab.6). V našem případě byl hmotnostní úbytek 8,32% (viz tab.6), což znamená, že vysušený produkt mohl obsahovat (RTG nedetekovatelnou) část Sm_2O_3 . Ultrazvuk neměl výrazný vliv na fázové složení nebo krystalitu produktů.

Tab. 6 Hmotnostní rozdíly prášků Sm_2O_3 po vysušení (90°C/24h) a po kalcinaci (300°C/24h).

Vzorek	Hmotnost Sm ₂ O ₃ po sušení [g]	Hmotnost Sm ₂ O ₃ po kalcinaci [g]	Δm [g]	% Δm	Teoretické % Δm
G	16,862	15,355	1,507	8,93	13,41
H	15,873	14,712	1,161	7,31	
I	17,084	15,487	1,597	9,35	
J	16,343	15,087	1,256	7,69	
průměr	16,54	15,16	1,38	8,32	13,41

Oxid ceričitý dopovaný oxidem samaritým

RTG spektra prášku dopovaného oxidu ceričitého oxidem samaritým připraveného v přítomnosti ultrazvuku o intenzitě 1000W (po 5 dnech stárnutí), po vysušení (90°C/24h) a po kalcinaci (300°C/24h) byla srovnatelná. Kalcinace neměla výrazný vliv na fázové složení. Ultrazvuk také neměl významný vliv jak na fázové složení tak na krystalitu produktů.

Výsledky analýzy hmotnostního úbytku po kalcinaci ukázaly, že prášek oxidu ceričitého dopovaného oxidem samaritým byl po sušení částečně hydratovaný a po kalcinaci byl získán čistý oxid (viz tab. 7).

Tab. 7 Hmotnostní rozdíly prášků CeO_2 dopovaného Sm_2O_3 po vysušení (90°C/24h) a po kalcinaci (300°C/24h).

Vzorek	Hmotnost Ce/ SmO_2 po sušení [g]	Hmotnost Ce/ SmO_2 po kalcinaci [g]	Δm [g]	% Δm
L	10,498	9,440	1,058	10,08
M	15,124	14,648	0,476	3,15
N	10,510	9,833	0,677	6,44
O	16,634	16,158	0,476	2,86

Z uvedených výsledků je jasné že precipitací a vysušením reakčního produktu je většinou možno připravit finální oxidy, avšak v částečně hydratované formě, proto je z hlediska dalšího zpracování prášku kalcinace vhodná.

VLIV REAKČNÍCH PODMÍNEK NA MORFOLOGII CeO_2

Na obr. 29 – 34 (viz příloha) jsou uvedeny mikrostruktury nedopovaného CeO_2 připraveného za různých podmínek syntéz (pH, doba stárnutí, přítomnost a výkon ultrazvuku).

Mikrostruktura produktů vytvořených bez přítomnosti ultrazvuku je vidět na obr. 29 (bez stárnutí) a 30 (po 5 dnech stárnutí). Částice měly v obou případech tyčinkovitý nebo kulovitý tvar a s rostoucí dobou stárnutí se jejich délka (do 500nm) a morfologie příliš neměnila. Částice připravené v přítomnosti ultrazvuku jsou zobrazeny na obr. 31, 32, 33 a 34. Při porovnání prášku připravených bez přítomnosti ultrazvuku a s přítomností ultrazvuku o intenzitě (500W nebo 1000W) je patrné, že bez ultrazvuku nebo v přítomnosti slabšího ultrazvuku (obr. 29, 31) vznikaly částice tyčinkovité (s délkou až 550nm) a kulovité (cca 50nm) s nepřesně definovanou strukturou a při zvýšení výkonu ultrazvukového pole (obr. 32) vznikly jasně definované tyčinkovité částice s délkou až 600nm. Tyčinkovité částice se skládaly z kulovitých částic.

Mikrostruktura produktů prášku oxidu ceričitého se vlivem stárnutí vydefinovala jasněji, z kulovitých a tyčinkovitých částic s nejasně definovanou strukturou vznikly částice pouze tyčinkovité o délce až 600nm (srovnání obr. 29 s obr. 30, obr. 31 s obr. 33 a obr. 32 s obr. 34).

Vliv hodnoty pH na morfologii nedopovaného oxidu ceričitého vytvořeného precipitační syntézou za normálních podmínek můžeme vidět na obr. 35 až 40. V tomto případě byla použita jako báze NaOH, která je silnější než NH_4OH a dokáže zabezpečit prostředí s $\text{pH} > 12$. Při hodnotách pH menších než 11 (obr. 35, 36, 37) byly výsledné částice kulovitého tvaru o velikosti cca 50nm. Jestliže hodnota pH překročila 11 (obr. 38, 39, 40) částice začaly mít postupně tvar jemných a krátkých tyčinek (cca 140nm).

Z uvedených výsledků lze shrnout, že tyčinkovité útvary se patrně formují z kulovitých částic a to zejména vlivem silného pH a také s dobou stárnutí. Tu urychlil ultrazvuk, který pak měl vliv na zrychlenou tvorbu tyčinkovitých útvarů a jejich definovanější morfologii.

VLIV REAKČNÍCH PODMÍNEK NA MORFOLOGII Sm_2O_3

Na obr. 41, 42, 43 a 44 (viz příloha) jsou zobrazeny mikrostruktury oxidu samaritého připraveného za různých precipitačních podmínek (dobu stárnutí, přítomnost US).

Morfologie Sm_2O_3 připraveného bez přítomnosti ultrazvuku je vidět na obr. 41 (bez stárnutí) a na obr. 42 (po stárnutí). Je vidět, že s dobou stárnutí se nejasná morfologie prášku vyvinula v tyčinkovité částice o délce až 700nm. V porovnání s CeO_2 vznikly částice hladší připomínající monokrystal.

Přítomnost ultrazvukového pole při precipitaci prášku oxidu samaritého měla vliv na morfologii částic. Za přítomnosti ultrazvuku vznikly jasně definovatelné tyčinkovité částice o délce až 700nm (obr. 43, 44) oproti částicím prášku připraveného bez přítomnosti ultrazvuku o délce 500 – 600nm (obr. 41, 42). Je jasné, že ultrazvuk také urychloval dobu stárnutí a tím vznik jasně definovaných tyčinek oxidu samaritého.

VLIV REAKČNÍCH PODMÍNEK NA MORFOLOGII CeO_2 dop. Sm_2O_3

Mikrostrukturu prášku oxidu ceričitého dopovaného oxidem samaritým můžeme vidět na obr. 45 – 48 (viz příloha).

Doba stárnutí měla, jak v případě syntézy bez ultrazvuku, tak v přítomnosti ultrazvuku, výrazný vliv na vytvoření hladkých tyčkovitých částic dlouhých až 2000nm a širokých až 120nm (srovnání obr. 45 s obr. 46 a obr. 47 s obr. 48).

Tyčinkovitá struktura oxidu ceričitého dopovaného oxidem samaritým má oproti tyčinkovité struktuře nedopovaného oxidu ceričitého částice jasně definované, hladké a poměrně dlouhé. Jasnější morfologii patrně ovlivnila přítomnost dopantu, který krystalizoval za daných podmínek ve formě hladkých tyčinek a pravděpodobně tak přispíval k vyhlazení povrchové struktury částic.

Použití ultrazvuku při přípravě prášku oxidu ceričitého dopovaného oxidem samaritým nemělo výrazný vliv na vznik tyčinkovité morfologie (viz srovnání obr. 45 s obr. 47 a obr. 46 s obr. 48).

KERAMIKA Z OXIDU CERIČITÉHO A OXIDU CERIČITÉHO DOPOVANÉHO OXIDEM SAMARITÝM.

Hustota keramických vzorků připravených z vybraných prášků (B,F,M a O) se pohybovala od 91,12% do 97,14% (viz tab.8). Hodnoty hustot odpovídaly mikrostruktuře keramik (viz. příloha obr. 49 – 52). Na některých mikrostrukturách připravených keramik (viz obr. 49, 50) byly zviditelněny nečistoty, které byly patrně způsobeny přípravou keramických vzorků pro analýzy. Srovnáním morfologie prášků a výsledných keramik bylo zřejmé, že tvar částic prášků měl vliv na výslednou hustotu keramik. Částice prášku dopovaného oxidu ceričitého tvaru hladkých, dlouhých tyčinek byly, oproti nedopovanému oxidu ceričitému s kulovitými a tyčkovitými částicemi, lépe slinovatelné (viz porovnání obr. 46 s obr. 51 a obr. 48 s obr. 52). Tyčinkové částice dopovaného oxidu ceričitého se patrně vlivem lisování rozpadly na pravidelné kulovité útvary, které umožňovaly optimální slinovací proces

s vysokou konečnou hustotou. Naopak směs kulovitých a tyčinkovitých částic čistého oxidu ceriitého tvořila nepravidelné aglomeráty způsobující vysokou porozitu a nižší hustotu (obr. 49, 50).

Současně bylo zjištěno, že při stejných slinovacích podmínkách byla zrna oxidu ceriitého dopovaného oxidem samaritým větší než zrna nedopovaného oxidu ceriitého. Velikosti zrn keramik jsou shrnuty v tab. 8. Na velikost zrna slinuté keramiky měl tedy dopant výrazný vliv.

Tab. 8 Výsledky vyhodnocení hustoty a velikosti zrna vzorků keramik.

VZOREK	SLINOVÁNÍ	TEORETICKÁ HUSTOTA [% t.h.]	VELIKOST ZRNA [μm]
B	1500°C/2h	94,72	2,85
F	1500°C/2h	91,12	2,81
M	1500°C/2h	94,09	1,11
O	1500°C/2h	97,14	1,24

6. ZÁVĚRY

Precipitačními syntézami za normálních podmínek nebo v přítomnosti ultrazvuku byl připraven nedopovaný oxid ceričitý, oxid samaritý a oxid ceričitý dopovaný oxidem samaritým.

Bylo zjištěno, že vysušením produktů vznikly většinou finální oxidy avšak v hydratované formě, proto kalcinace byla z hlediska dalšího zpracování prášku vhodná. Ultrazvuk neměl významný vliv na fázové složení a krystalitu produktů.

Morfologie oxidu ceričitého byla významně ovlivněna pH a dobou stárnutí. Při $\text{pH} < 11$ vznikaly kulovité částice, při $\text{pH} > 11$ vznikaly tyčinkovité částice. Tento trend byl podpořen dobou stárnutí. Dobu stárnutí urychloval ultrazvuk.

V případě oxidu samaritého vznikaly při vyšším pH a delší době stárnutí také částice tyčinkovitého tvaru, avšak s hladší lépe definovanou strukturou. Ultrazvuk také urychloval dobu stárnutí.

Při přípravě dopovaného oxidu ceričitého měla, kromě vyššího pH a doby stárnutí, významný vliv na tyčinkovitou morfologii také přítomnost dopantu Sm_2O_3 . Ten měl patrně vliv na hladší a definovanější strukturu tyčinek než ty, které tvoří CeO_2 .

Keramiky připravené z oxidu ceričitého nebo oxidu ceričitého dopovaného oxidem samaritým měly hustoty od 91,12% do 97,14%. Tvar částic původních prášků měl výrazný vliv na výslednou morfologii a hustotu, která byla v případě dopovaného CeO_2 až 97,14% teoretické hustoty. Přítomnost dopantu v oxidu ceričitém měla výrazný vliv na růst zrn (zrna oxidu ceričitého dopovaného oxidem samaritým byla větší než nedopovaného oxidu ceričitého).

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PINJARI, Dipak Vitthal; PANDIT, Aniruddha Bhalchandra . Room temperature synthesis of crystalline CeO₂ nanopowder: Advantage of sonochemical method over conventional method. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2011, 10.1016, s. 1-6. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 1350-4177.
- [2] *Wikipedie : otevřená encyklopedie* [online]. 2011 [cit. 2011-02-24]. Oxid ceričitý. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_ceričitý>.
- [3] YUAN, Quan, et al. Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, 335, 2, s. 151-167. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 0021-9797.
- [4] MOGENSEN, Mogens; SAMMES, Nigel M.; TOMPSETT, Geoff A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*. April 2000, 129, 1-4, s. 63-94. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 0167-2738.
- [5] CHEN, Huey-Ing; CHANG, Hung-Yi. Synthesis and characterization of nanocrystalline cerium oxide powders by two-stage non-isothermal precipitation. *Solid State Communications*. March 2009, 133, 9, s. 593-598. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 0038-1098.
- [6] POLLET, Bruno G. . The use of ultrasound for the fabrication of fuel cell materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. November 2009, 35, 31, s. 11986-12004. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 0360-3199.
- [7] *ENVIROS : Poradenství v oblasti energetiky a životního prostředí* [online]. 2004 [cit. 2011-03-03]. Palivové články jako perspektivní technologie. Dostupné z WWW: <http://www.enviros.cz/palivove_clanky/palivove_clanky.html>.
- [8] SVOBODA, Karel; HARTMAN, Miloslav; TRNKA, Otakar. *TZB-info : stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov* [online]. 2004 [cit. 2011-04-06]. Vysokoteplotní palivové články, vhodná paliva a možnosti jejich využití (I). Dostupné z WWW: <<http://www.tzb-info.cz/1837-vysokoteplotni-palivove-clanky-vhodna-paliva-a-moznosti-jejich-vyuziti-i>>.
- [9] MOLIN, Sebastian; GAZDA, Maria; JASINSKI, Piotr. Conductivity improvement of Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} solid electrolyte. *Journal of Rare Earths*. August 2009, 27, 4, s. 655-660. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 1002-0721.
- [10] Kabeš, K.: *Vodíkové hospodářství – nový základ energetické politiky EU*. Elektro, 2005, 15, č. 3, s. 16–18.
- [11] HAILE, Sossina M. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*. November 2003, 51, 19, s. 5981-6000. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 1359-6454.

- [12] IVANOV, V.K.; POLEZHAEVA, O.S.; TREŤYAKOV, Yu.D. Nanocrystalline Ceria : Synthesis, Structure-Sensitive Properties, and Promising Applications. *Russian Journal of General Chemistry*. 2010, 80, no. 3, s. 604-617. ISSN 1070-3632.
- [13] TROVARELLI, Alessandro, et al. The utilization of ceria in industrial catalysis . *Catalysis Today*. December 1996, 50, 2, s. 353-367. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 0920-5861.
- [14] DJURIČIĆ, Boro ; PICKERING, Stephen. Nanostructured Cerium Oxide : Preparation and Properties of Weakly-agglomerated Powders. *Journal of the European Ceramic Society*. September 1999, 19, 11, s. 1925-1934. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 0955-2219.
- [15] CHEN, Huey-Ing; CHANG, Hung-Yi. Synthesis nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method. *Ceramics International*. 2005, 31, 6, s. 795-802. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 0272-8842.
- [16] ZHANG, Fan , et al. Preparation of discrete nanosize ceria powder. *Ceramics International*. 2004, 30, 6, s. 997-1002. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 0272-8842.
- [17] SOUZA, S.C.C.; MUCCILLO, E.N.S. Effect of solvent on physical properties of samaria-doped ceria prepared by homogenous precipitation. *Journal of Alloys and Compounds*. April 2009, 473, 1-2, s. 560-566. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 0925-8388.
- [18] HUANG, Yangfeng, et al. Morphology-controllable synthesis and characterization of CeO₂ nanocrystals. *Particuology*. April 2011, 9, 2, s. 170-173. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 1672-2515.
- [19] *Wikipedie : otevřená encyklopedie* [online]. 2011 [cit. 2011-03-08]. Ultrazvuk. Dostupné z WWW: < <http://www.cs.wikipedia.org/wiki/Ultrazvuk> >.
- [20] GEDANKEN, Aharon . Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry*. April 2004, 11, 2, s. 47-55. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 1350-4177.
- [21] YIN, Lunxiang, et al. Sonochemical Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles : Effect of Additives and Quantum Size Effect . *Journal of Colloid and Interface Science*. February 2002, 246, 1, s. 78-84. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 0021-9797.
- [22] YU, Jimmy C.; ZHANG, Lizhi; LIN, Jun. Direct sonochemical preparation of high-surface-area nanoporous ceria and ceria–zirconia solid solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. April 2003, 260, 1, s. 240-243. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 0021-9797.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AFC – Alkaline Fuel Cell (Alkalický palivový článek)

PEMFC – Polymer Exchange Membran Fuel Cell (palivový článek s polymerovou membránou pro výměnu protonů)

DMFC – Direkt Methanol Fuel Cell (palivový článek pro přímé spalování metanolu)

PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell (palivový článek s kyselinou fosforečnou)

MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell (palivový článek s tavenými uhličitany)

SOFC – Solid Oxide Fuel Cell (keramický palivový článek s pevnými oxidy)

YSZ – ZrO_2 dopovaný 8mol% Y_2O_3

M – trojmocné dopanty

Ce(III) – ceritý

Ce(IV) – ceričitý

US – ultrazvuk

TEM – transmisní elektronová mikroskopie

RTG – rentgenová prášková difrakce

SEM – rastrovací elektronová mikroskopie

CeN – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

SmN – $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

CeSmN – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Δm – hmotnostní rozdíl

% t.h. – procento teoretické hustoty

9. SEZNAM TABULEK A OBRÁZKŮ

SEZNAM TABULEK

Tab. 9 Rozdělení palivových článků [9].

Tab. 10 Podmínky syntéz nanokrystalického CeO_2 , Sm_2O_3 a dopovaného CeO_2 .

Tab. 11 Parametry broušení a leštění vzorků keramiky.

Tab. 12 Celkový hmotnostní výtěžek syntéz.

Tab. 13 Hmotnostní rozdíly prášků CeO_2 po vysušení ($90^\circ\text{C}/24\text{h}$) a po kalcinaci ($300^\circ\text{C}/24\text{h}$).

Tab. 14 Hmotnostní rozdíly prášků Sm_2O_3 po vysušení ($90^\circ\text{C}/24\text{h}$) a po kalcinaci ($300^\circ\text{C}/24\text{h}$).

Tab. 15 Hmotnostní rozdíly prášků CeO_2 dopovaného Sm_2O_3 po vysušení ($90^\circ\text{C}/24\text{h}$) a po kalcinaci ($300^\circ\text{C}/24\text{h}$).

Tab. 16 Výsledky vyhodnocení hustoty a velikosti zrna vzorků keramik.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Krystalová struktura CeO_2 [2].

Obr. 2 Prášek oxidu ceričitého [2].

Obr. 23 Schéma palivového článku, převzato a upraveno z [7].

Obr. 24 Schéma vodíkového palivového článku [8].

Obr. 25 Schéma SOFC [8].

Obr. 26 Morfologie prášků CeO_2 : (a) – tyčkovitý tvar [6], (b) – hexagonální tvar [6], (c) – krychličkovitý tvar [3], (d) – tvar podobající se dutým kuličkám [3].

Obr. 27 Vliv reakční teploty na tvary nanočástic CeO_2 : a) 30°C , b) 50°C , c) 70°C , d) 90°C [15].

Obr. 28 Vliv teploty stárnutí na tvar nanočástic CeO_2 (precipitační teplota 70°C): a) reakce trvající 5min, bez stárnutí, b) stárnutí – $90^\circ\text{C}/20\text{h}$, c) stárnutí – $70^\circ\text{C}/20\text{h}$, d) stárnutí – $50^\circ\text{C}/20\text{h}$, e) stárnutí – $0^\circ\text{C}/20\text{h}$ [5].

Obr. 29 Nanočástice CeO_2 za různých reakčních podmínek: a) právě vytvořené precipitáty kalcinované na 600°C po 2h, b) hydrotermálně zpracované částice po kalcinaci na 600°C po 2h, c) hydrotermálně zpracovaný prášek s aniontovým činidlem po kalcinaci na 600°C po 2h, d) hydrotermálně zpracovaný prášek s aniontovým činidlem po kalcinaci na 800°C po 2h [16].

Obr. 30 Částice $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ syntetizovány odlišnými rozpouštědly: a) voda, b) EtOH/voda, c) PrOH/voda, d) BuOH/voda [17].

Obr. 31 Schéma syntézy prášku CeO_2 , převzato a upraveno z [18].

Obr. 32 Vliv hodnoty pH na částice CeO_2 : a) $\text{pH}=5$, b) $\text{pH}=8$, c) $\text{pH}=11$ [18].

Obr. 33 Ultrazvukové systémy: a) – ultrazvukový sondový systém b) ultrazvukový systém s lázní [6].

Obr. 34 Kavitace bublin během střídavého stlačování a ředících cyklů působením ultrazvukových vln [6].

Obr. 35 a) nanotrubičky oxidu titaničitého, b) prášek oxidu titaničitého, který byl získán při použití ultrazvuku po dobu 4h za teploty 110°C [20].

Obr. 36 Částice CeO_2 při zvětšení 500x připravené A) konvenční metodou, B) metodou využívající ultrazvuk [1].

Obr. 37 Částice CeO_2 připravené z dusičnanu ceritého, azodikarbonamidu a aditiv: a) ethylendiamid, b) hydroxid tetramethylamonný, c) hydroxid tetraethylamonný, d) hydroxid tetrabutylamonný [21].

Obr. 38 Tuhý roztok CeO_2 a dopovaného CeO_2 oxidem zirkonitým: A) CeO_2 , B) $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$, C) $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, D) $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ [22].

Obr. 39 Schéma syntézy.

Obr. 40 Schéma reakčního uspořádání pro precipitační metodu.

Obr. 41 Lázňový ultrazvukový generátor se šesti nezávislými ultrazvukovými měniči a celkovým příkonem 1000W (Radan, ČR).

Obr. 42 Schéma zařízení pro precipitační metodu v přítomnosti ultrazvukového pole.

Obr. 23 RTG spektrum připraveného prášku nedopovaného CeO_2 za normálních podmínek, po 5 dnech stárnutí, vysušení a kalcinaci.

Obr. 24 RTG spektrum připraveného prášku nedopovaného CeO_2 za přítomnosti ultrazvuku o intenzitě 500W, po 5 dnech stárnutí, vysušení a kalcinaci.

Obr. 25 RTG spektrum připraveného prášku nedopovaného CeO_2 za přítomnosti ultrazvuku o intenzitě 1000W, po 5 dnech stárnutí, vysušení a kalcinaci.

Obr. 26 RTG spektra prášků CeO_2 po vysušení (90°C/24h) p řipraveného bez přítomnosti ultrazvuku a v přítomnosti ultrazvuku o intenzitě 500W nebo 1000W.

Obr. 27 RTG spektrum připraveného prášku Sm_2O_3 za přítomnosti ultrazvuku o intenzitě 1000W, po 5 dnech stárnutí, vysušení a kalcinaci.

Obr. 28 RTG spektrum připraveného prášku Ce/SmO_2 za přítomnosti ultrazvuku o intenzitě 1000W, po 5 dnech stárnutí, vysušení a kalcinaci.

Obr.29 Vzorek A - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole a bez stárnutí.

Obr. 30 Vzorek B - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, doba stárnutí 5 dnů.

Obr. 31 Vzorek C - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 500W, bez stárnutí.

Obr. 32 Vzorek D - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 1000W, bez stárnutí.

Obr. 33 Vzorek E - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 500W, doba stárnutí 5 dnů.

Obr. 34 Vzorek F - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 1000W, doba stárnutí 5 dnů.

Obr. 35 Vzorek P1 - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, bez stárnutí, hodnota pH=8,13.

Obr. 36 Vzorek P2 - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, bez stárnutí, hodnota pH=8,82.

Obr. 37 Vzorek P3 - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, bez stárnutí, hodnota pH=10,31.

Obr. 38 Vzorek P4 - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, bez stárnutí, hodnota $\text{pH}=11,44$.

Obr. 39 Vzorek P5 - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, bez stárnutí, hodnota $\text{pH}=12,05$.

Obr. 40 Vzorek P - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole a s dobou stárnutí 5 dnů, hodnota $\text{pH}=12,05$.

Obr. 41 Vzorek I - Mikrostruktura Sm_2O_3 připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole a bez stárnutí.

Obr. 42 Vzorek J - Mikrostruktura Sm_2O_3 připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, doba stárnutí 5 dnů.

Obr. 43 Vzorek G - Mikrostruktura Sm_2O_3 připravená precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 1000W, bez stárnutí.

Obr. 44 Vzorek H - Mikrostruktura Sm_2O_3 připravená precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 1000W, doba stárnutí 5 dnů.

Obr. 45 Vzorek N - Mikrostruktura Ce/SmO_2 připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, bez stárnutí.

Obr. 46 Vzorek O - Mikrostruktura Ce/SmO_2 připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, doba stárnutí 5 dnů.

Obr. 47 Vzorek L - Mikrostruktura Ce/SmO_2 připravená precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 1000W, bez stárnutí.

Obr. 48 Vzorek M - Mikrostruktura Ce/SmO_2 připravená precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 1000W, doba stárnutí 5 dnů.

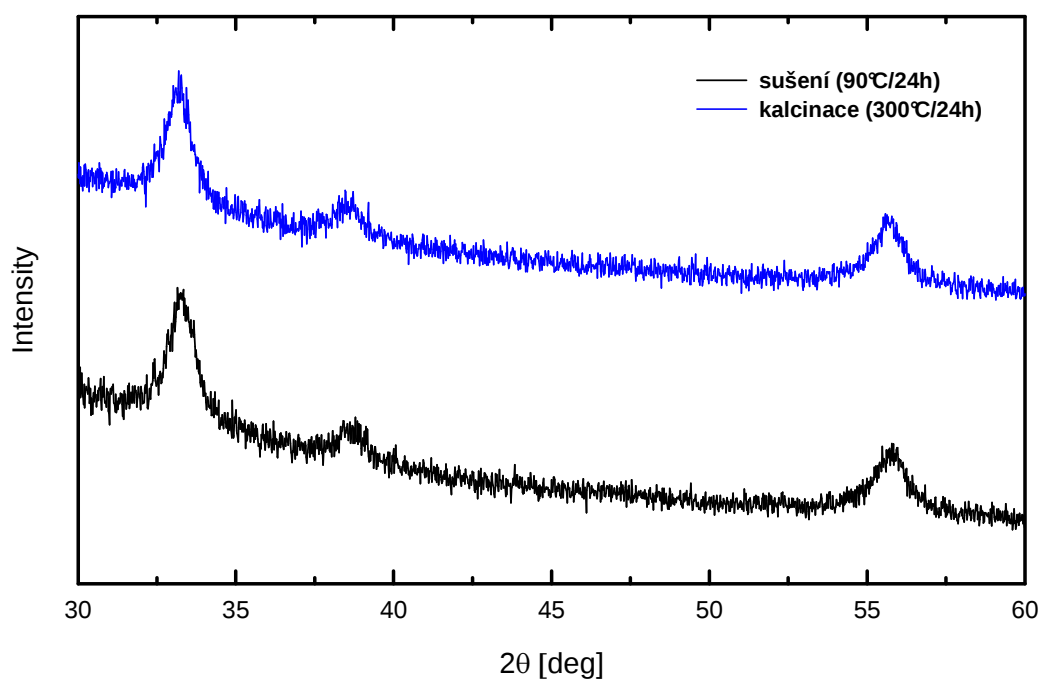
Obr. 49 Mikrostruktura CeO_2 keramiky (prášek připravený precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, doba stárnutí 5 dnů).

Obr. 50 Mikrostruktura CeO_2 keramiky (prášek připravený precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 1000W, doba stárnutí 5 dnů).

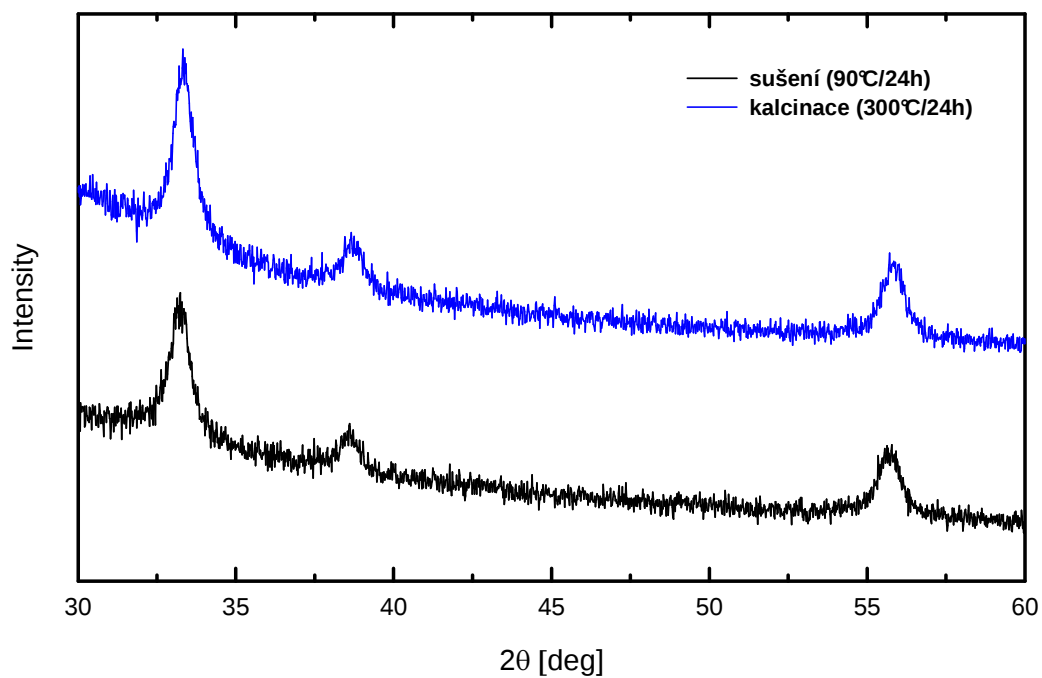
Obr. 51 Mikrostruktura CeO_2 keramiky (prášek připravený precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, doba stárnutí 5 dnů).

Obr. 52 Mikrostruktura CeO_2 (prášek připravený precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 1000W, doba stárnutí 5 dnů).

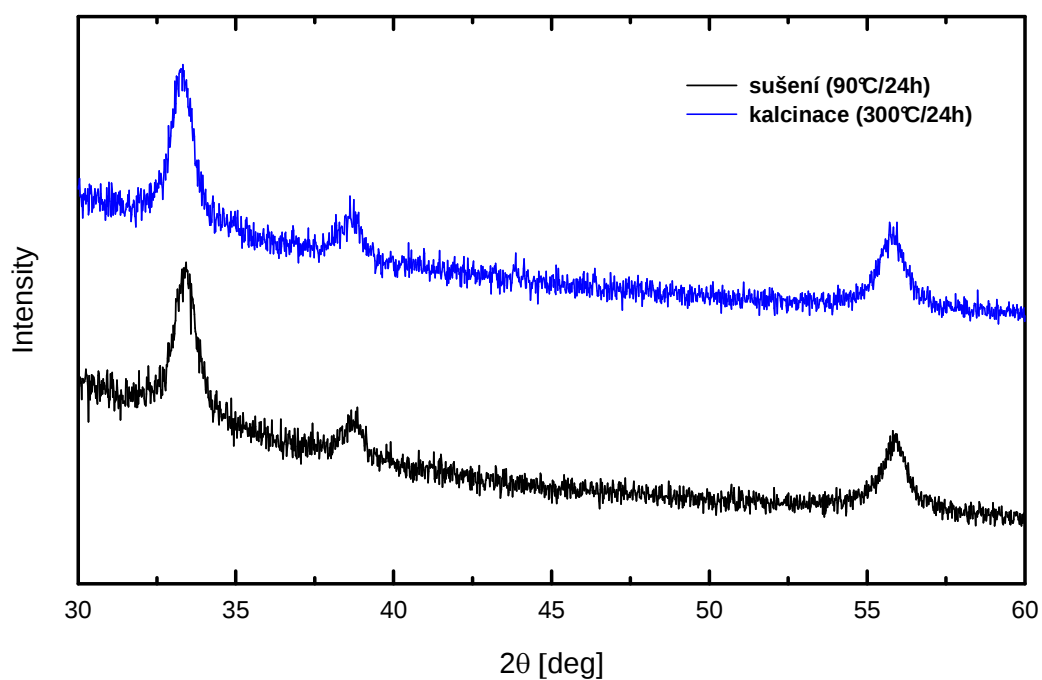
10. OBRAZOVÁ PŘÍLOHA KE KAPITOLE 5



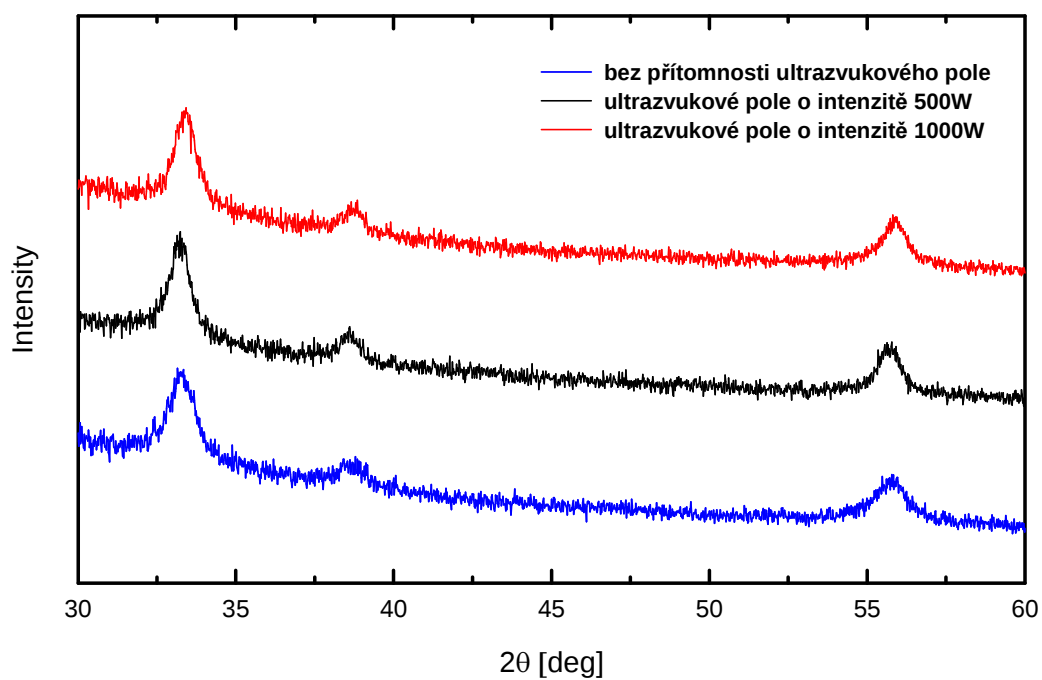
Obr. 23 RTG spektrum připraveného prášku nedopovaného CeO_2 za normálních podmínek, po 5 dnech stárnutí, vysušení a kalcinaci.



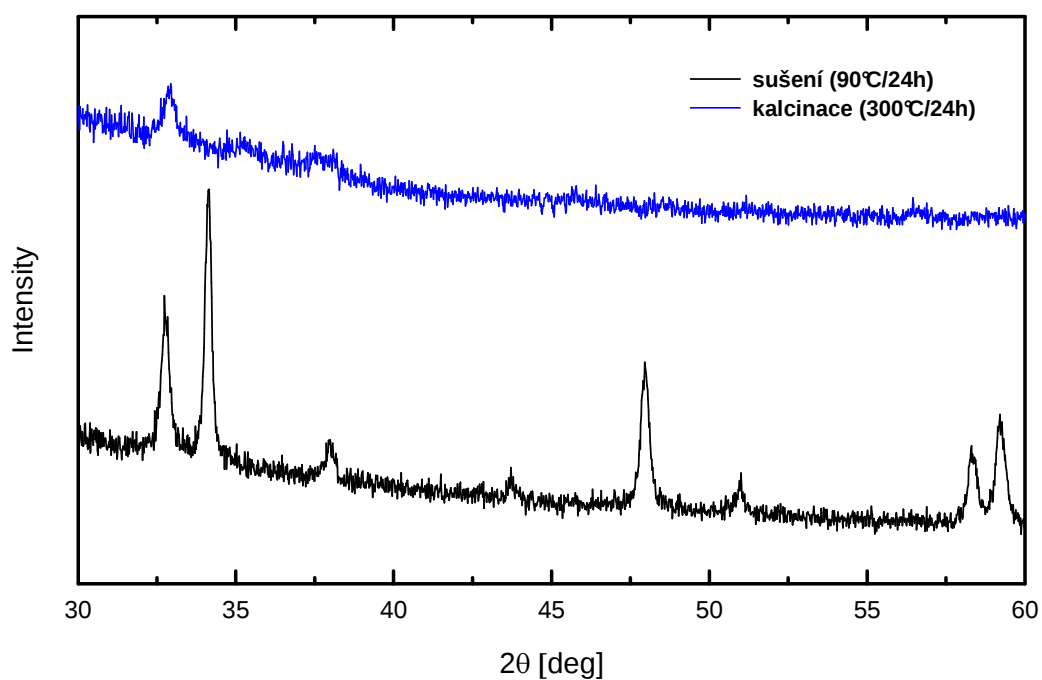
Obr. 24 RTG spektrum připraveného prášku nedopovaného CeO_2 za přítomnosti ultrazvuku o intenzitě 500W, po 5 dnech stárnutí, vysušení a kalcinaci.



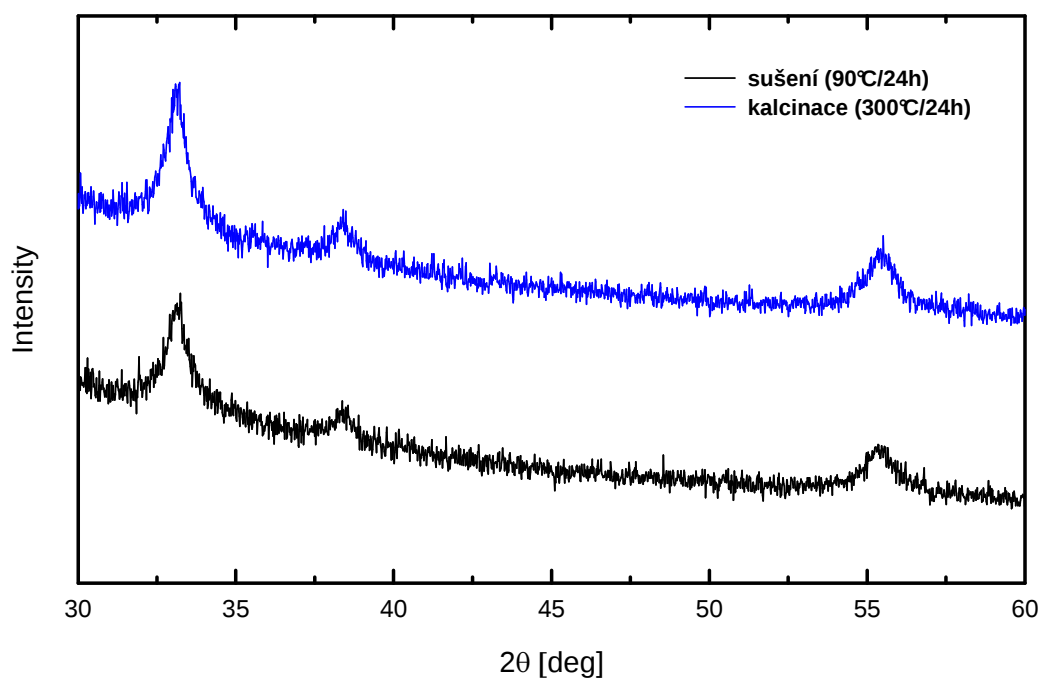
Obr. 25 RTG spektrum připraveného prášku nedopovaného CeO_2 za přítomnosti ultrazvuku o intenzitě 1000W, po 5 dnech stárnutí, vysušení a kalcinaci.



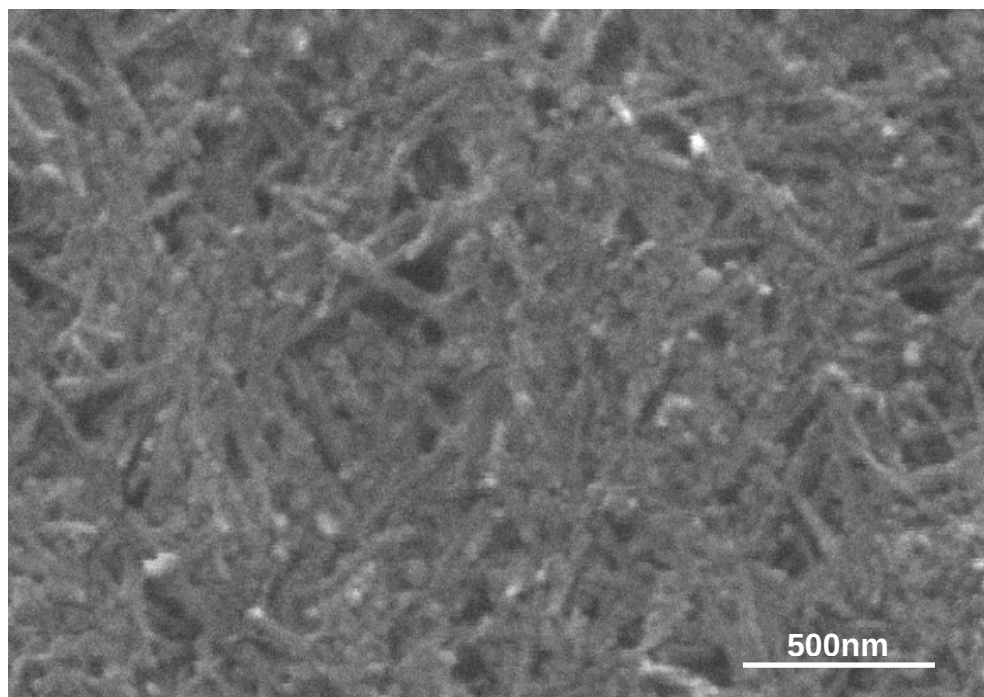
Obr. 26 RTG spektra prášků CeO_2 po vysušení (90°C/24h) připraveného bez přítomnosti ultrazvuku a v přítomnosti ultrazvuku o intenzitě 500W nebo 1000W.



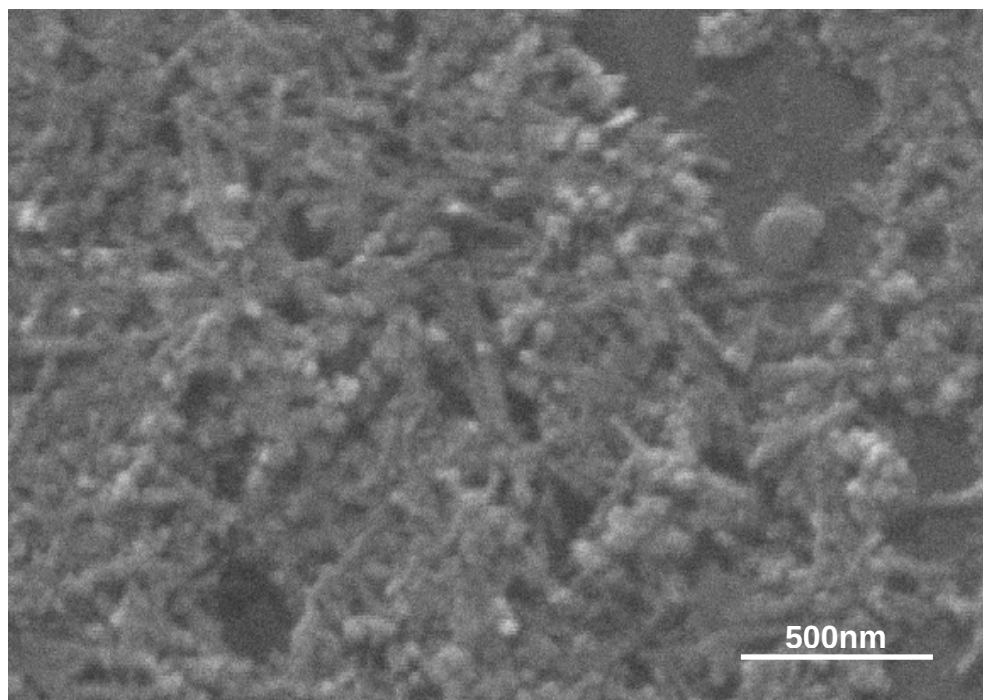
Obr. 27 RTG spektrum připraveného prášku Sm_2O_3 za přítomnosti ultrazvuku o intenzitě 1000W, po 5 dnech stárnutí, vysušení a kalcinaci.



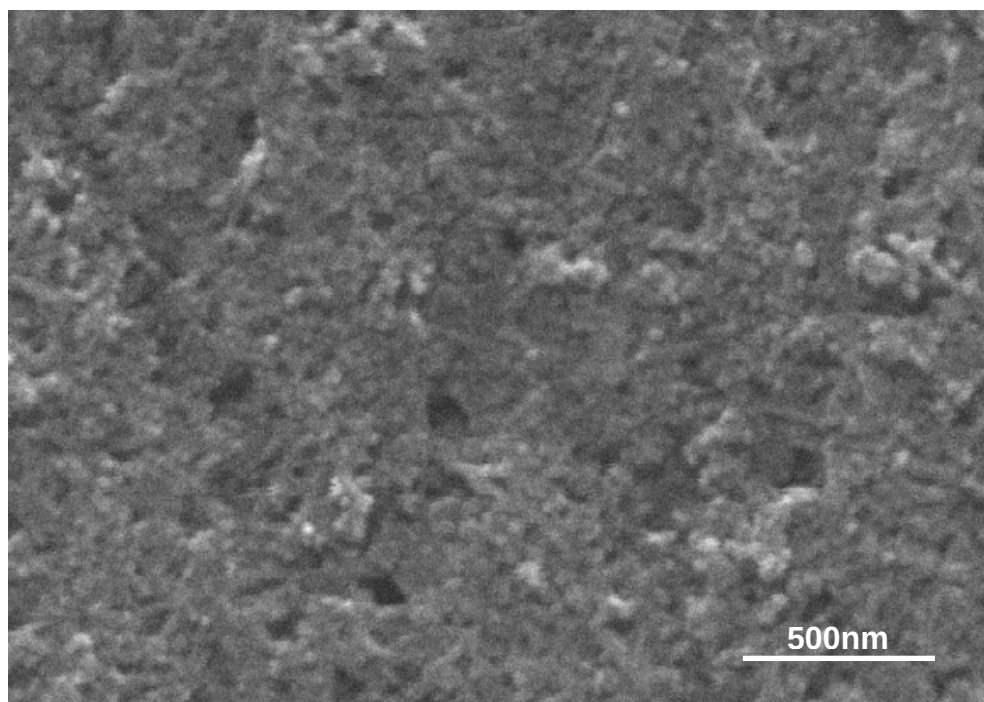
Obr. 28 RTG spektrum připraveného prášku Ce/SmO_2 za přítomnosti ultrazvuku o intenzitě 1000W, po 5 dnech stárnutí, vysušení a kalcinaci.



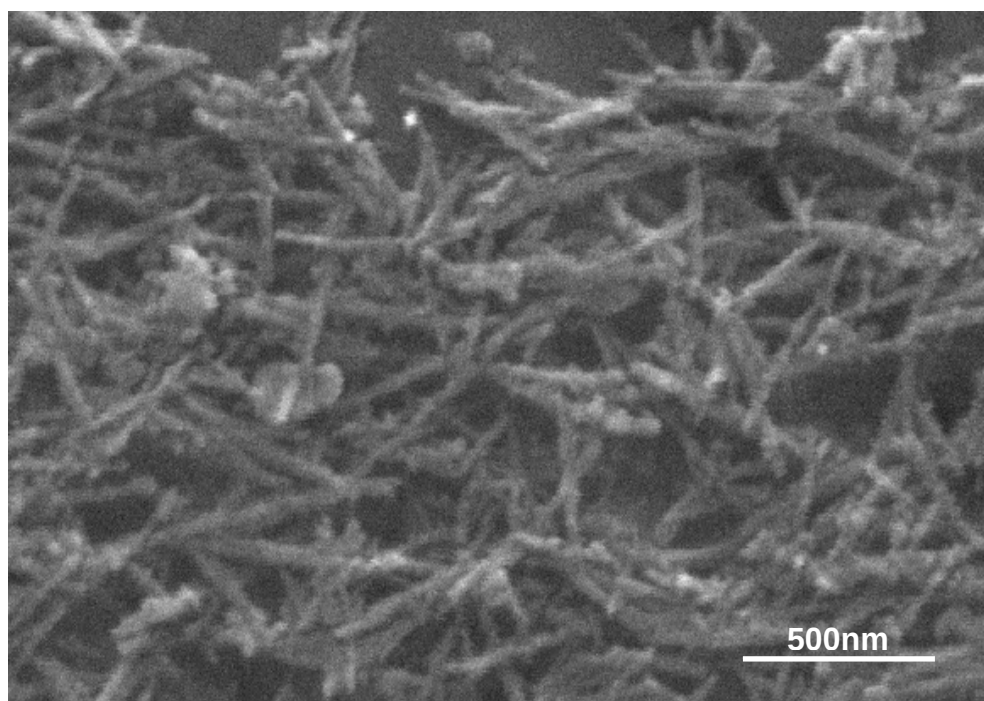
Obr.29 Vzorek A - Mikrostruktura CeO₂ připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole a bez stárnutí.



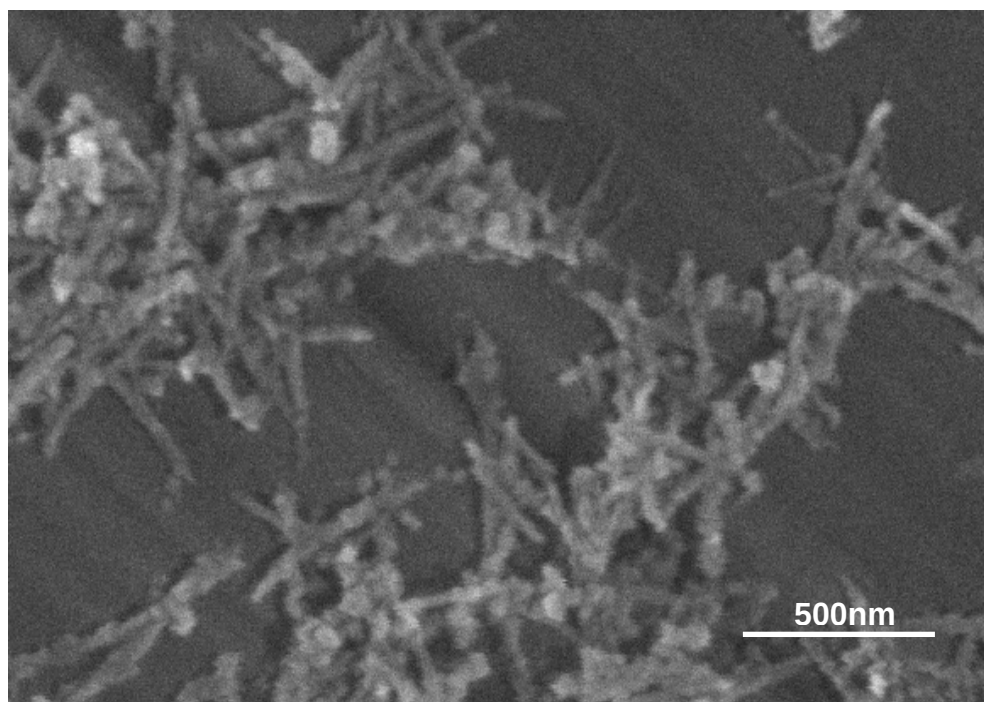
Obr. 30 Vzorek B - Mikrostruktura CeO₂ připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, doba stárnutí 5 dnů.



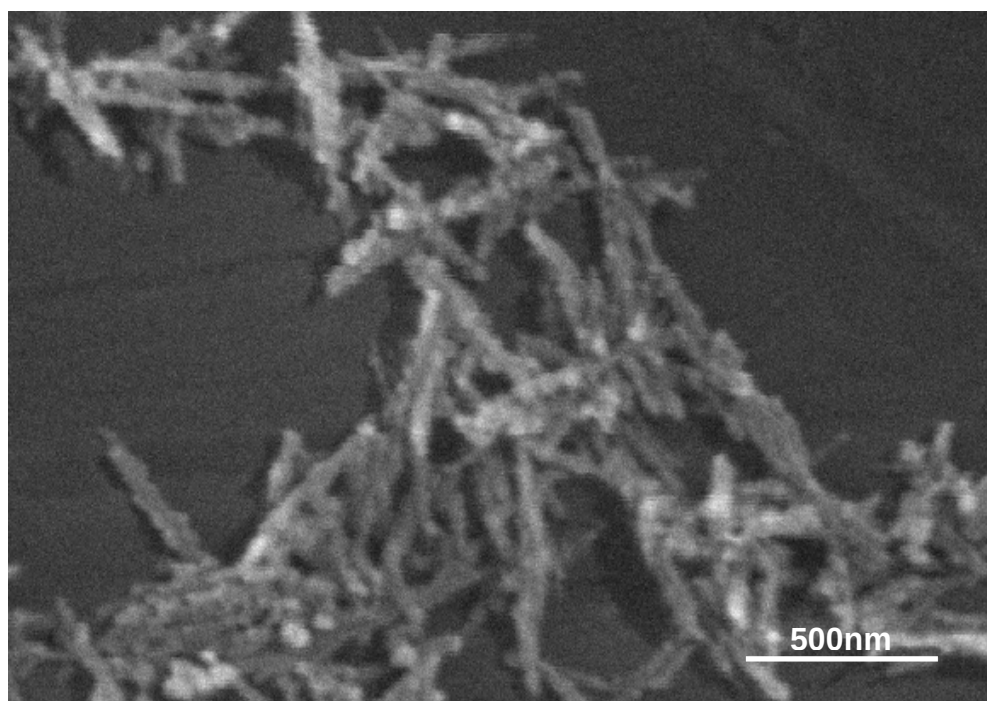
Obr. 31 Vzorek C - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 500W, bez stárnutí.



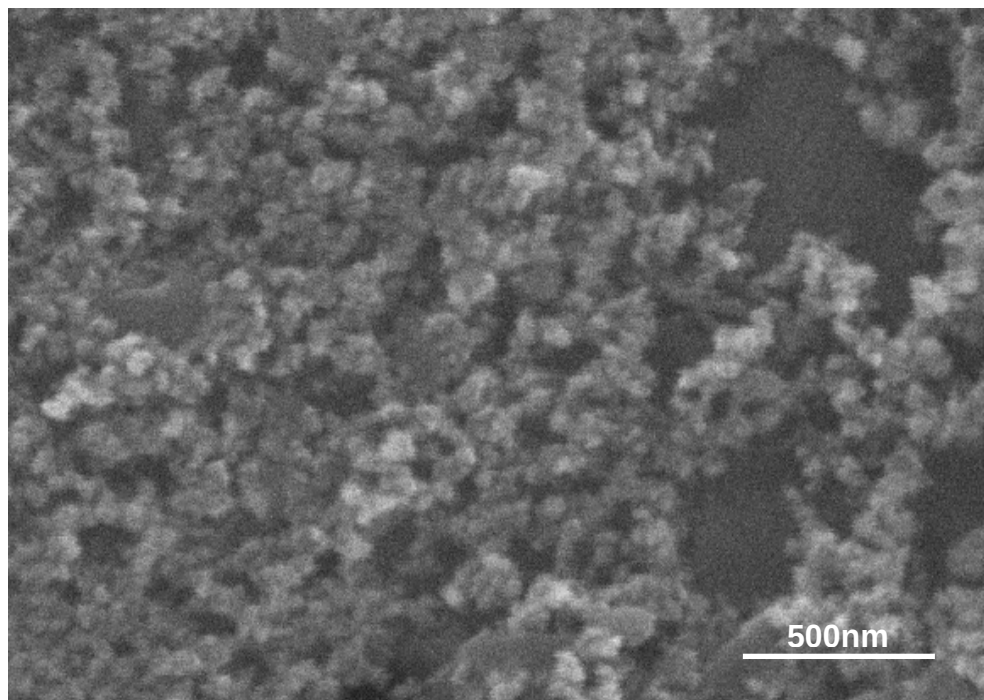
Obr. 32 Vzorek D - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 1000W, bez stárnutí.



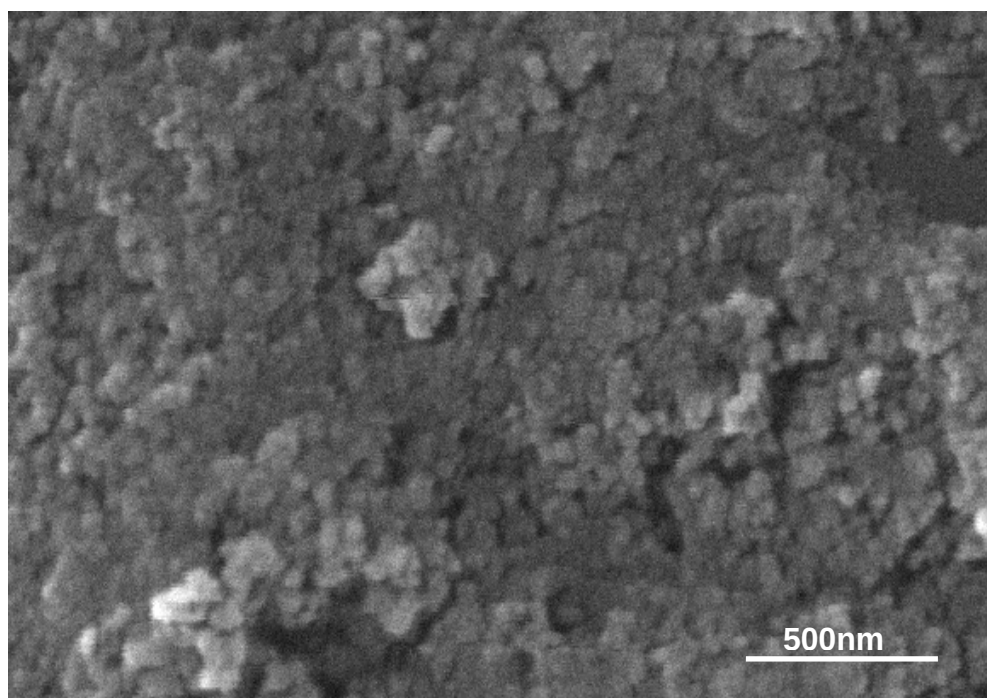
Obr. 33 Vzorek E - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 500W, doba stárnutí 5 dnů.



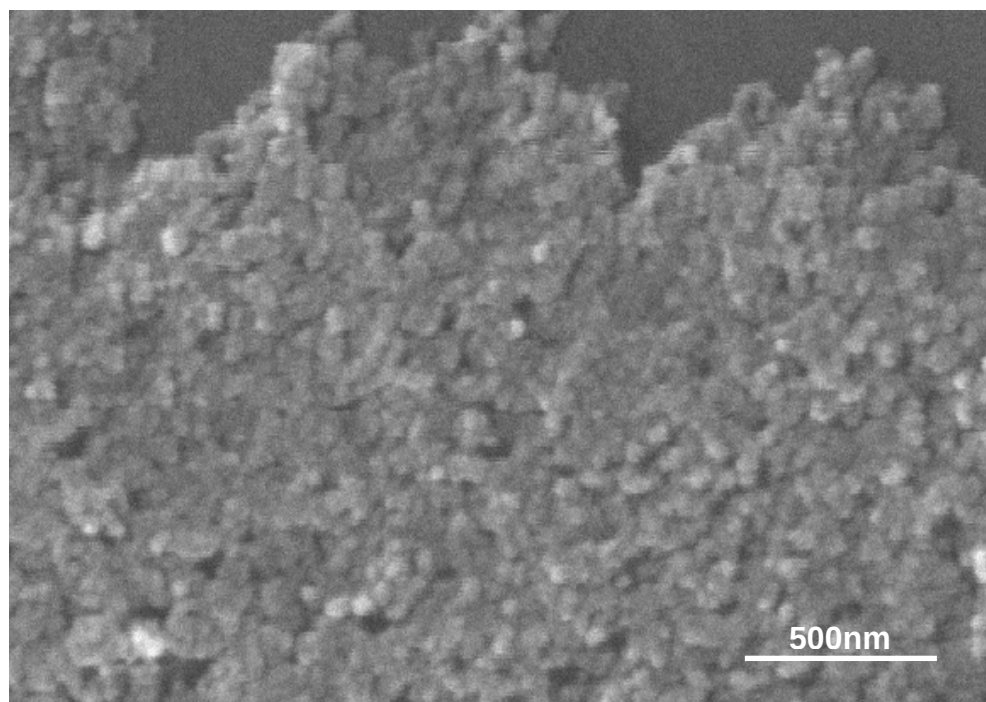
Obr. 34 Vzorek F - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 1000W, doba stárnutí 5 dnů.



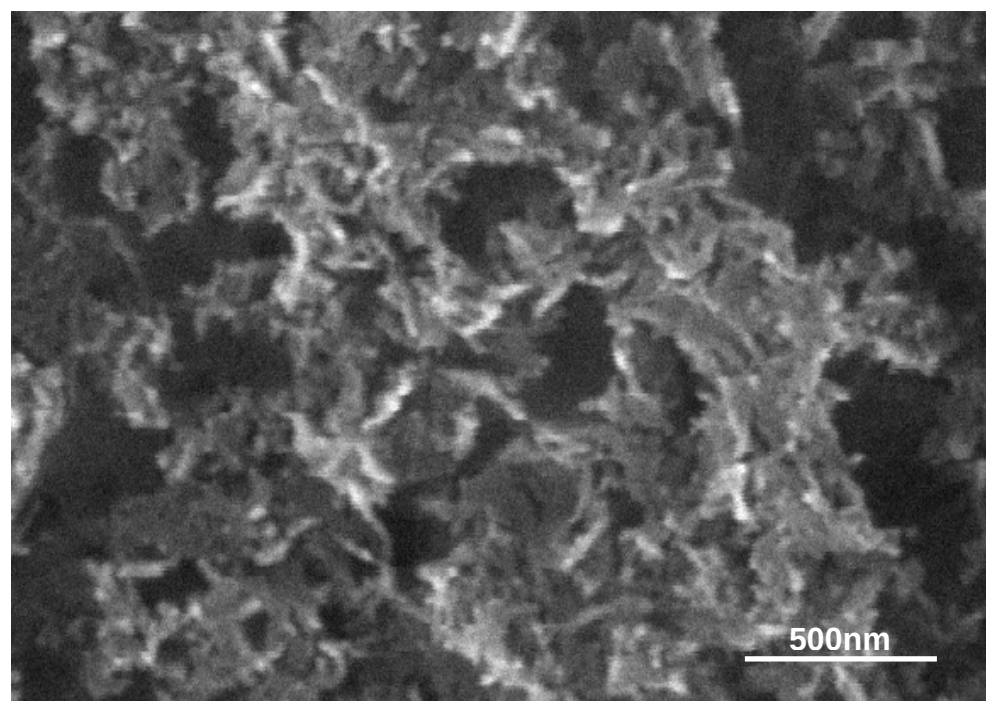
Obr. 35 Vzorek P1 - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, bez stárnutí, hodnota $\text{pH}=8,13$.



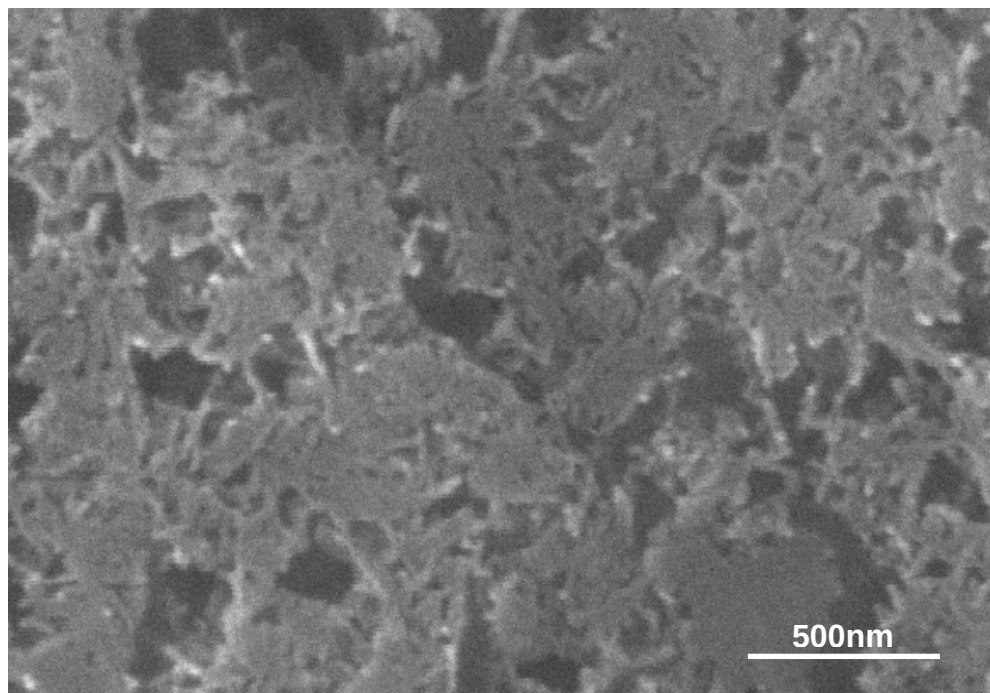
Obr. 36 Vzorek P2 - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, bez stárnutí, hodnota $\text{pH}=8,82$.



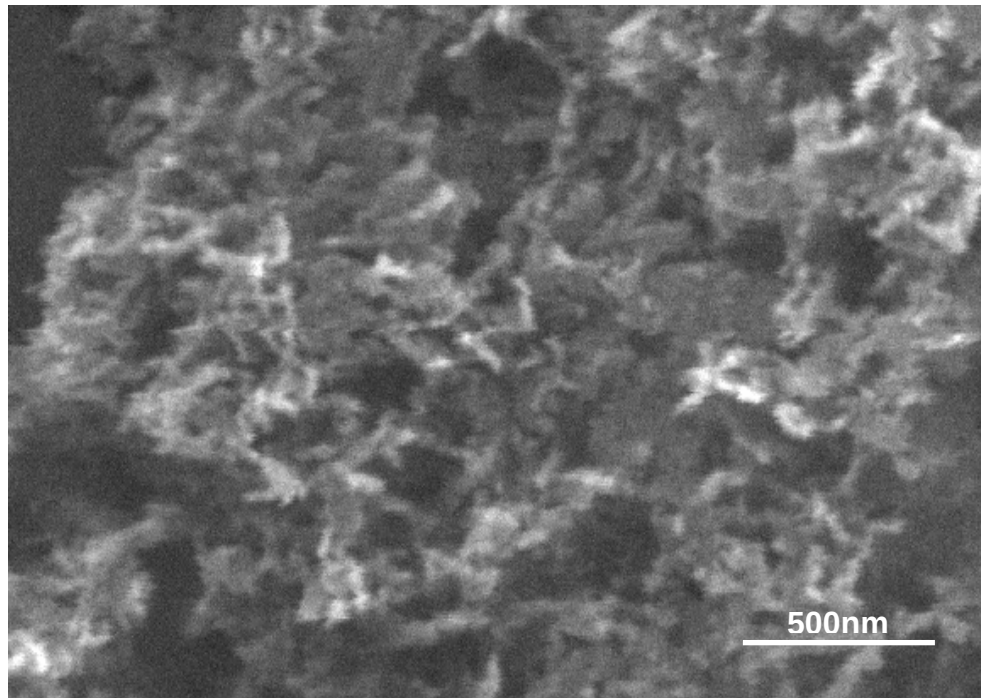
Obr. 37 Vzorek P3 - Mikrostruktura CeO₂ připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, bez stárnutí, hodnota pH=10,31.



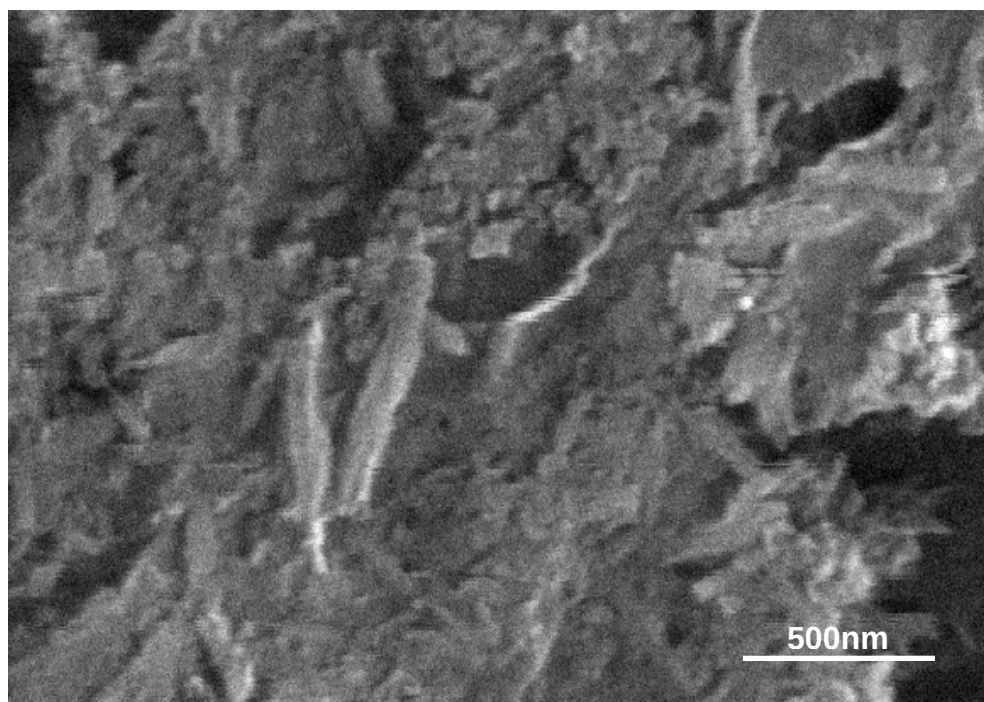
Obr. 38 Vzorek P4 - Mikrostruktura CeO₂ připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, bez stárnutí, hodnota pH=11,44.



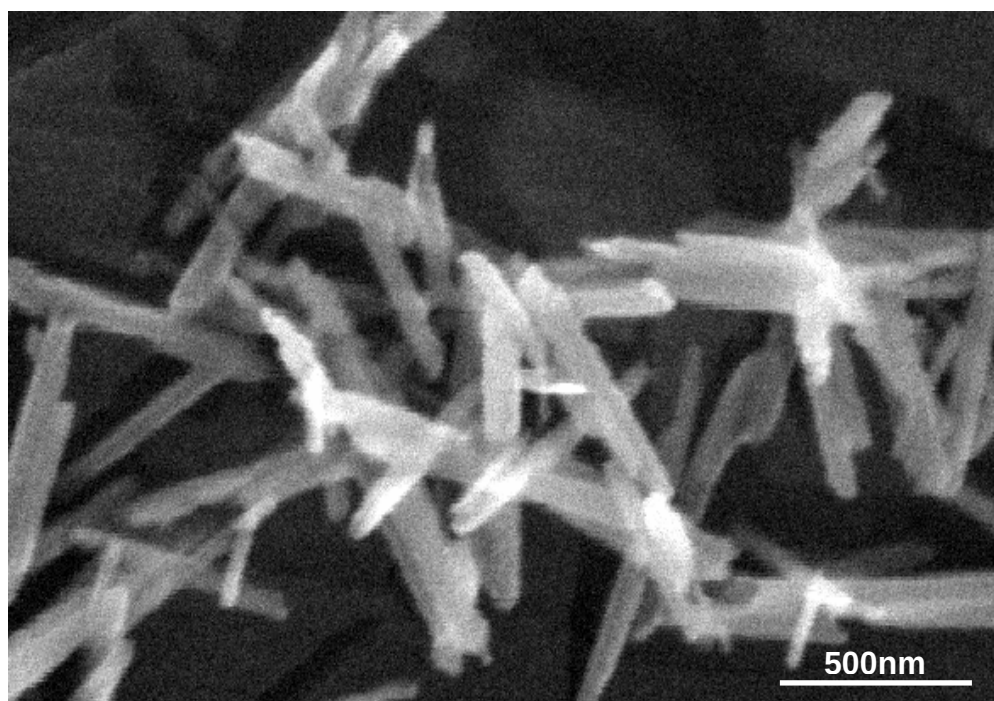
Obr. 39 Vzorek P5 - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, bez stárnutí, hodnota $\text{pH}=12,05$.



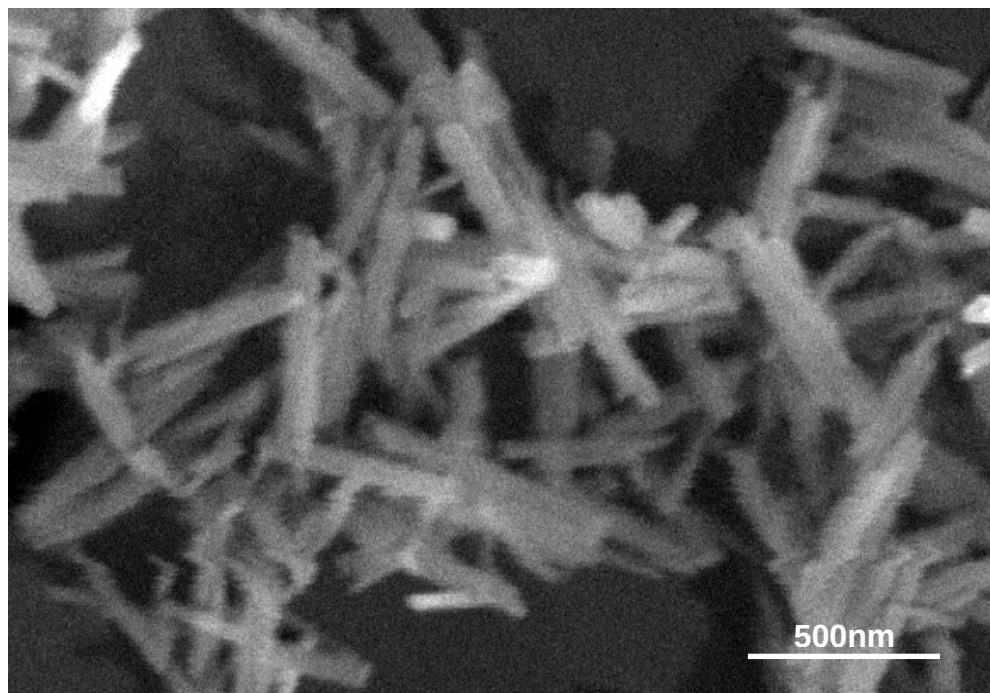
Obr. 40 Vzorek P - Mikrostruktura CeO_2 připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole a s dobou stárnutí 5 dnů, hodnota $\text{pH}=12,05$.



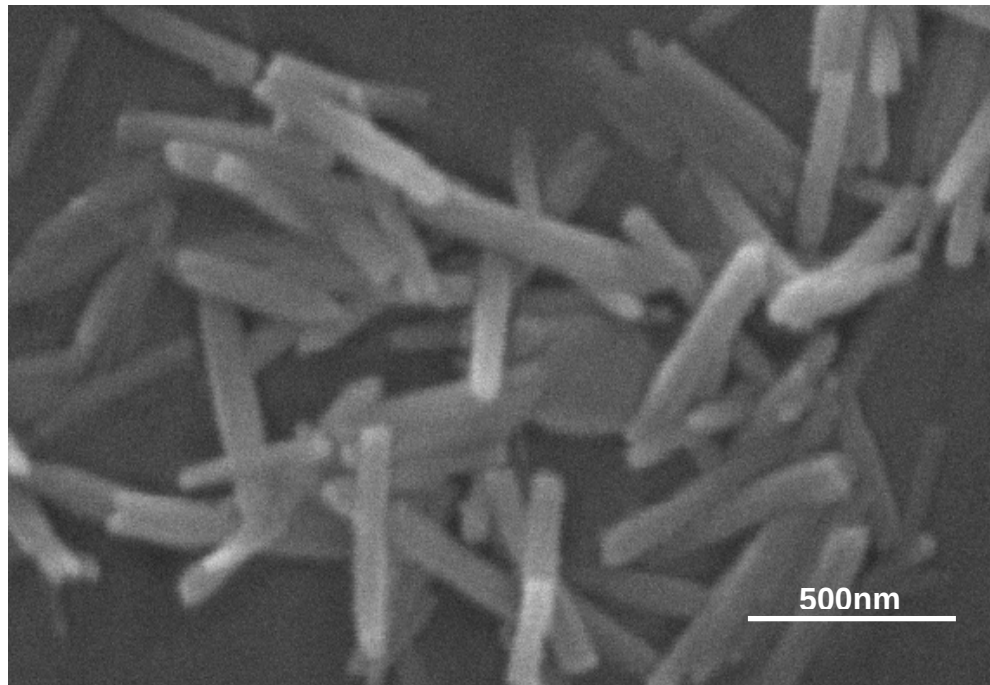
Obr. 41 Vzorek I - Mikrostruktura Sm₂O₃ připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole a bez stárnutí.



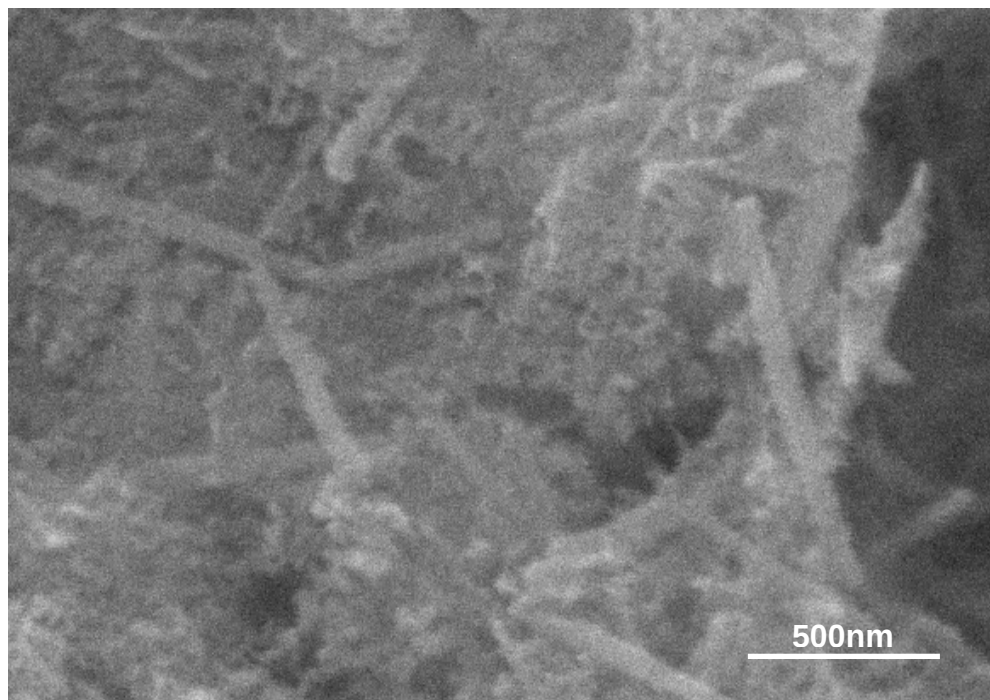
Obr. 42 Vzorek J - Mikrostruktura Sm₂O₃ připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, doba stárnutí 5 dnů.



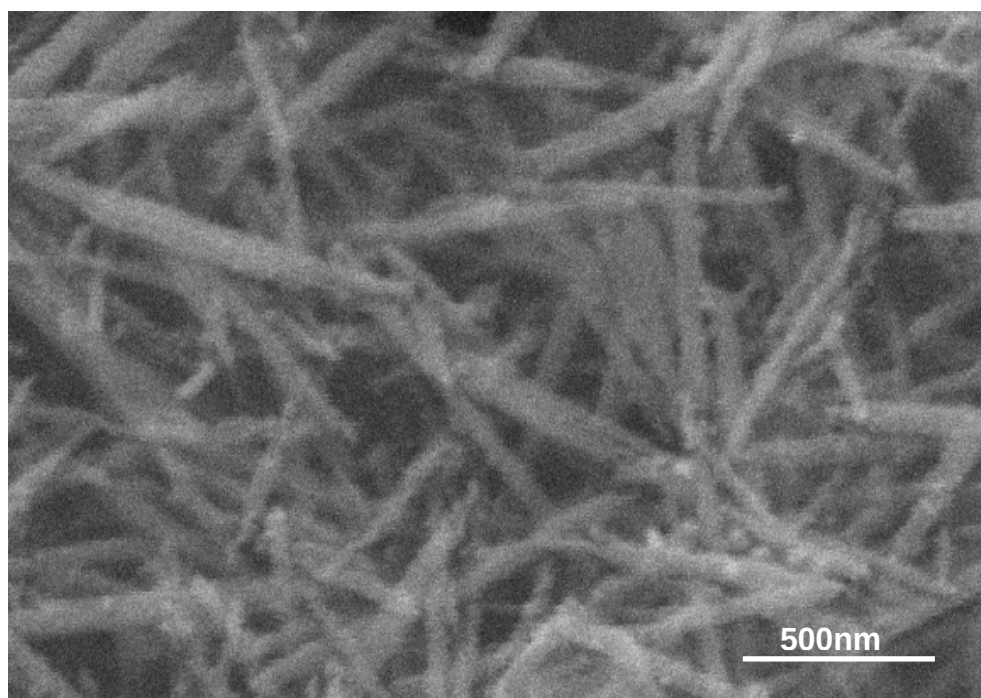
Obr. 43 Vzorek G - Mikrostruktura Sm₂O₃ připravená precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 1000W, bez stárnutí.



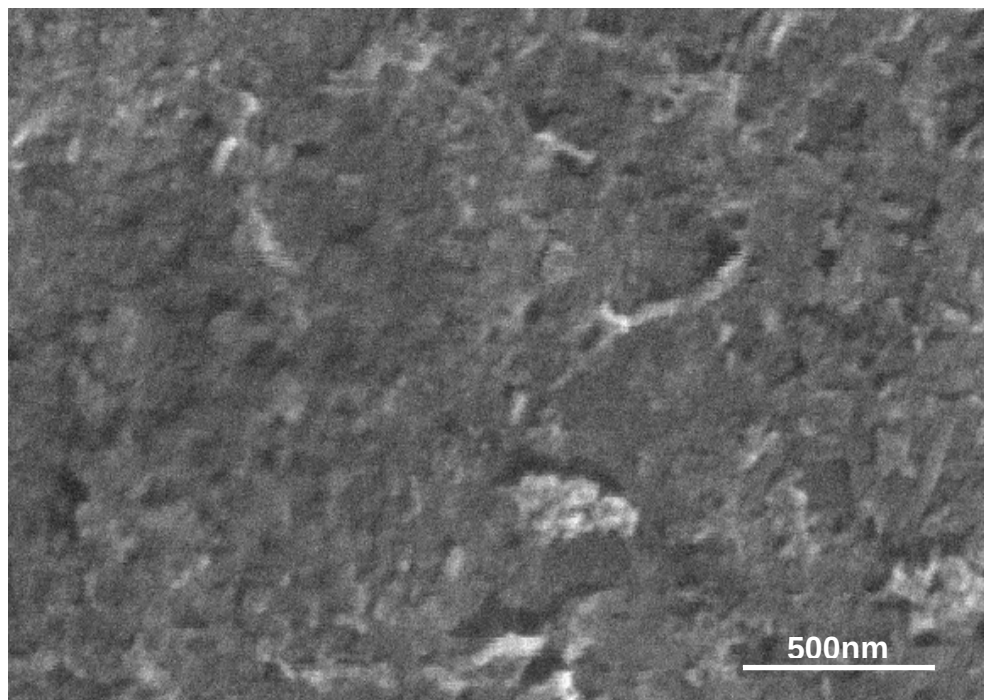
Obr. 44 Vzorek H - Mikrostruktura Sm₂O₃ připravená precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 1000W, doba stárnutí 5 dnů.



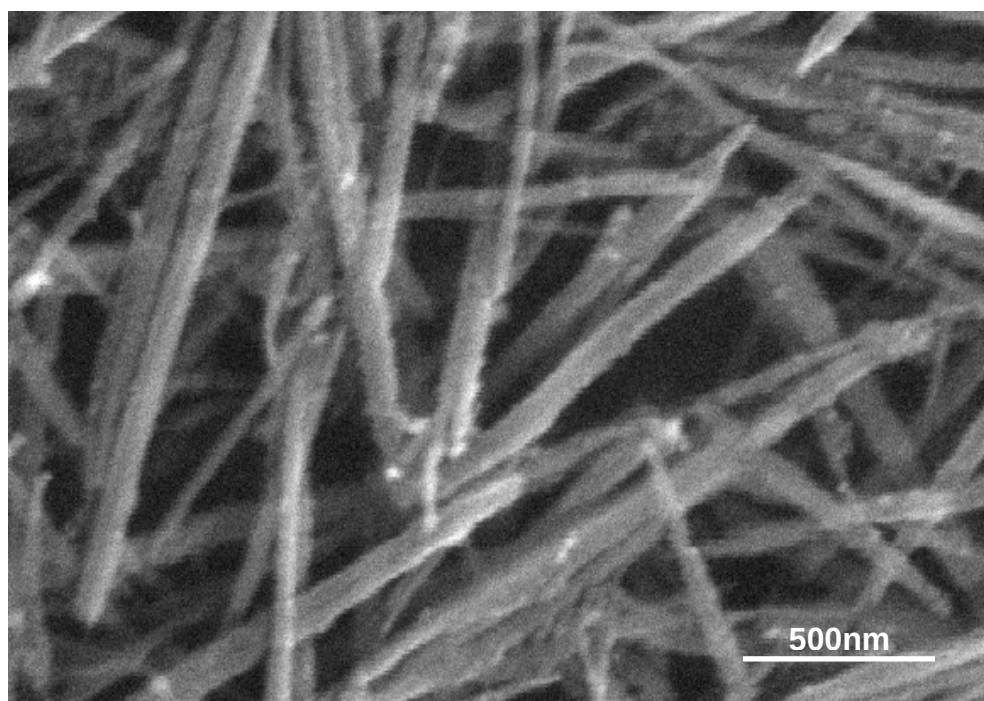
Obr. 45 Vzorek N - Mikrostruktura Ce/SmO₂ připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, bez stárnutí.



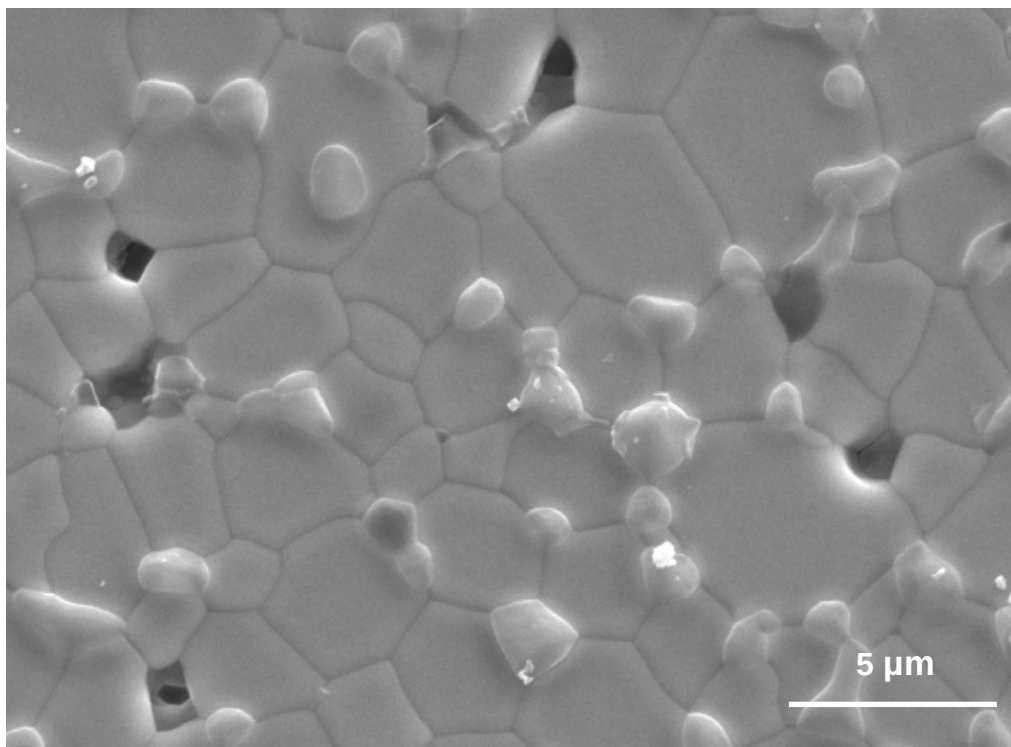
Obr. 46 Vzorek O - Mikrostruktura Ce/SmO₂ připravená precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, doba stárnutí 5 dnů.



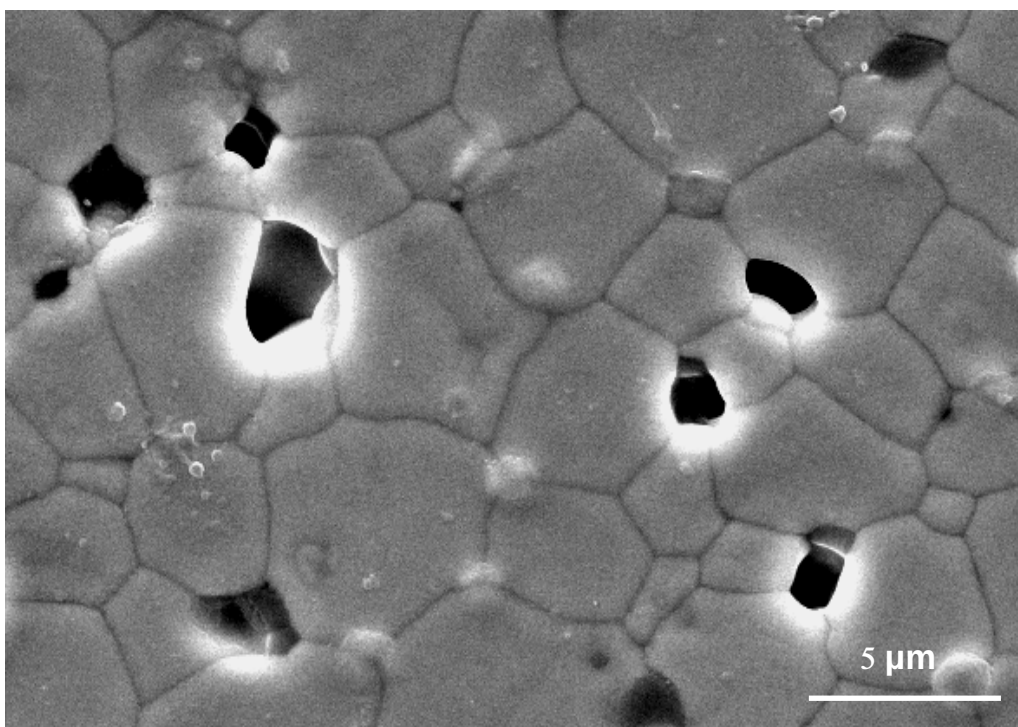
Obr. 47 Vzorek L - Mikrostruktura Ce/SmO₂ připravená precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 1000W, bez stárnutí.



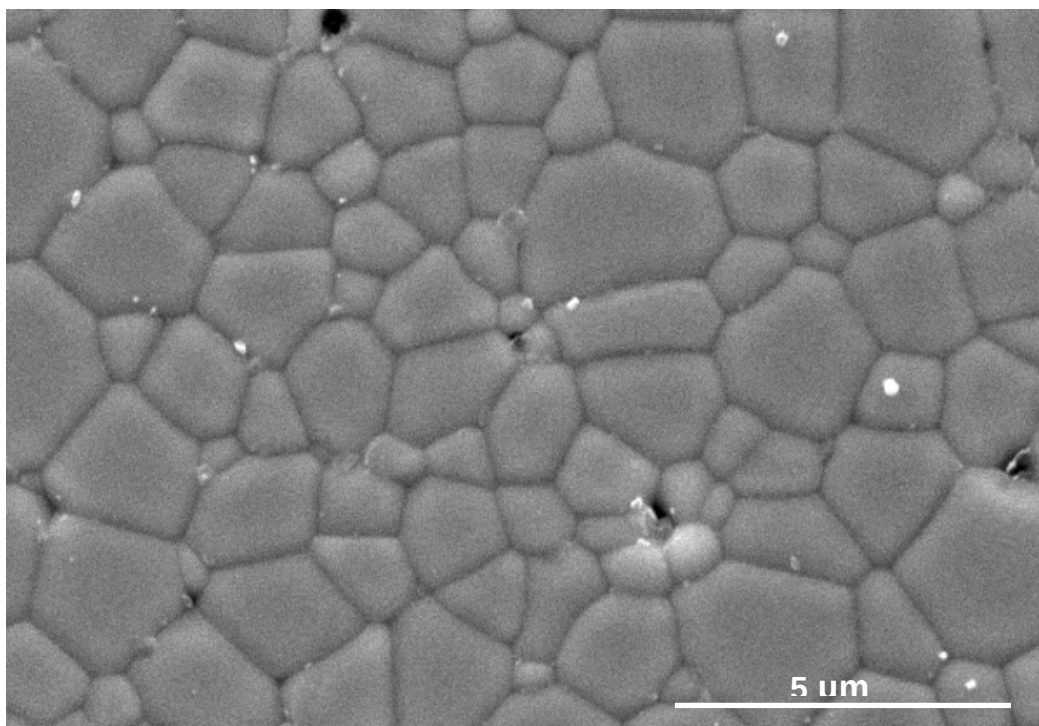
Obr. 48 Vzorek M - Mikrostruktura Ce/SmO₂ připravená precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 1000W, doba stárnutí 5 dnů.



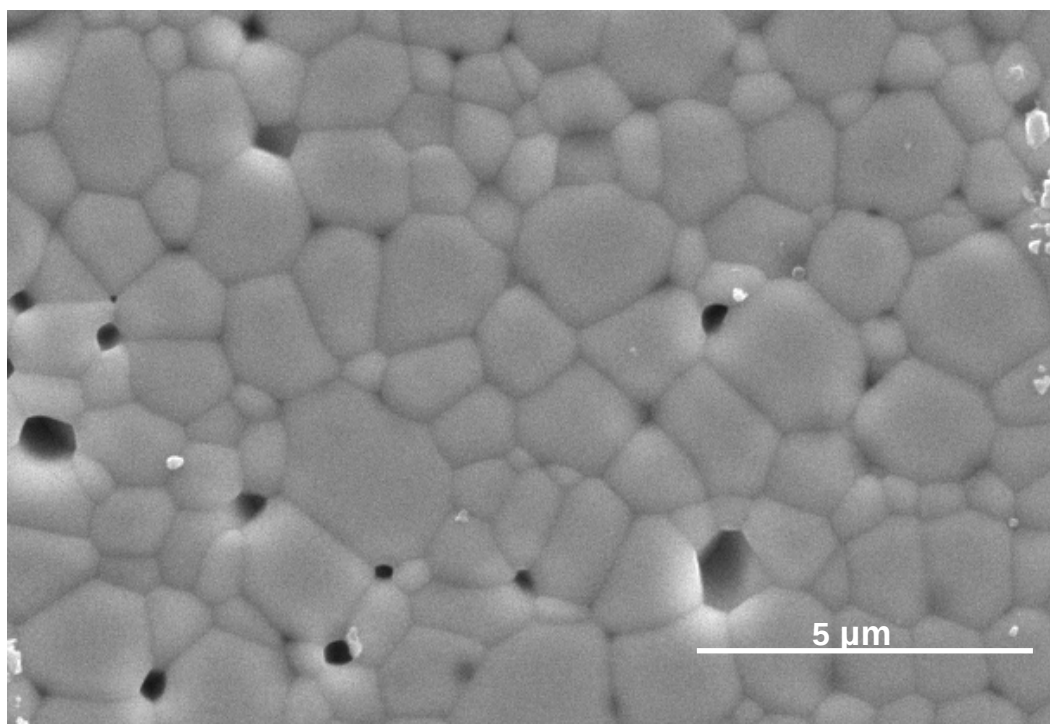
Obr. 49 Mikrostruktura CeO₂ keramiky (prášek připravený precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, doba stárnutí 5 dnů).



Obr. 50 Mikrostruktura CeO₂ keramiky (prášek připravený precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 1000W, doba stárnutí 5 dnů).



Obr. 51 Mikrostruktura CeO_2 keramiky (prášek připravený precipitační reakcí bez přítomnosti ultrazvukového pole, doba stárnutí 5 dnů).



Obr. 52 Mikrostruktura CeO_2 (prášek připravený precipitační reakcí v přítomnosti ultrazvukového pole o intenzitě 1000W, doba stárnutí 5 dnů).