

Středoškolská technika 2022

Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVU

**PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE OXIDICNÝCH
MATERIÁLŮ ZA VYUŽITÍ SPALOVACÍ TECHNIKY**

**Purkyňovo gymnázium, Strážnice, Masarykova 379
Jihomoravský kraj**

Vilém Jančík

2022

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího práce s využitím informačních zdrojů, které jsou v práci citovány.

Ve Strážnici dne 28. ledna 2022

Podpis:

Poděkování

V této části bych chtěl poděkovat Mgr. Vítovi Vykoukalovi Ph.D., za odborné vedení práce, poskytování materiálů a rad při psaní práce a obrovské pomoci při experimentální části. Taky bych mu chtěl poděkovat za uvedení do tématu a zvýšení mého zájmu o chemii. Obrovské díky taky patří paní učitelce RNDr. Janě Hálkové za obrovskou trpělivost a pomoc, při řešení školních záležitostí.

Rovněž děkuji Mgr. Lucii Šimoníkové za provedení elementárních analýz. Za podporu měření bych chtěl poděkovat výzkumné infrastruktuře CIISB (LM2015043) financované ze strany MŠMT ČR.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat pavilonu C12 Masarykovy univerzity za poskytnutí laboratoří a příjemně strávený čas při vypracování experimentální části.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020-2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Anotace

Ve své maturitní práci se zabývám spalovací technikou a jejím potenciálem při přípravě mezoporézních oxidů kovů. Spalovací technika je velmi energeticky, časově a finančně úspornou alternativou při přípravě nanomateriálů. Komercializace této metody by byl obrovským úspěchem nejenom pro chemii materiálu, ale i pro environmentální vědy. V experimentální části jsem se zaměřil na přípravu oxidu ceričitého spalovací syntézou koloidního roztoku. Mým cílem bylo ovlivnit jeho strukturu koloidním roztokem oxidu křemičitého, za účelem získání co nejlepších fyzikálních vlastností tohoto materiálu. Výsledné produkty byly následně charakterizovány chemicko-fyzikálními analýzami. Výsledky byly dopodrobna představeny v diskusi.

Klíčová slova

Spalovací technika, oxid ceričitý, tvrdé templátování, PXRD, SEM, TEM, STEM, porosimetrie, ICP-OES, infračervená spektroskopie

Annotation

In my graduation thesis I deal with combustion technique and its potential in the preparation of mesoporous metal oxides. Combustion technique is a very energy, time and money saving alternative in the preparation of nanomaterials. Commercialization of this method would be a huge success not only for chemistry of materials but also for environmental sciences. In the experimental part I focused on the preparation of cerium dioxide by combustion synthesis of colloidal solution. My goal was to influence its structure with a colloidal silica solution, in order to obtain the best possible physical properties of this material. The resulting products were subsequently characterized by chemical-physical analyzes. The results were presented in detail in the discussion.

Keywords

Combustion technique, cerium dioxide, hard templating, PXRD, SEM, TEM, STEM, porosimetry, ISP-OES, infrared spectroscopy

Obsah

1 Úvod	7
Seznam pojmů a zkratk	8
2 Teoretická část	9
2.1 Spalovací technika	9
2.1.1 Popis a princip metody	10
2.1.2 Typy spalovací syntézy	11
2.1.3 Příklady materiálů připravených spalovací technikou	16
2.2 Templátování ve spalovací syntéze.....	19
2.2.1 Měkké templátování.....	21
2.2.2 Tvrdé templátování (nanoodlévání).....	26
2.3 Příprava oxidu ceričitého spalovací syntézou	29
2.3.1 Oxid ceričitý.....	29
2.4 Elektronová mikroskopie.....	30
2.4.1 Skenovací elektronová mikroskopie	30
2.4.2 Transmisní elektronová mikroskopie.....	31
2.4.3 Skenovací transmisní elektronová mikroskopie	31
3 Cíle práce	32
4 Experimentální část	33
4.1 Charakterizace.....	33
4.1.1 Prášková rentgenová difrakce (PXRD)	33
4.1.2 Optická emisní spektroskopie s indukčně vázanou plazmou (ICP-OES)	33
4.1.3 Porosimetrie.....	33
4.1.4 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	34
4.1.5 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	34
4.1.6 Skenovací transmisní elektronová mikroskopie (STEM-EDS)	34
4.1.7 Infračervená spektroskopie (IR).....	35
4.2 Použité chemikálie.....	35

4.3	Příprava CeO ₂	35
5	Výsledky a diskuze	37
5.1	PXRD.....	37
5.2	ICP-OES.....	38
5.3	Porosimetrie.....	39
5.4	Infračervená spektroskopie	41
5.5	SEM	42
5.5.1	SEM-EDS	43
5.5.2	ChemiSEM	45
5.6	TEM.....	46
5.7	STEM-EDS.....	47
6	Závěr	49
	Použité zdroje	50
	Seznam tabulek	57
	Seznam obrázků	58

1 Úvod

Nacházíme se v době, kdy slova jako udržitelnost, šetrnost k životnímu prostředí, úspora energie a možnost obnovy jsou jedny z nejprobíranějších. Naše společnost si uvědomila, že přínos pro životní prostředí by měla začínat už u přípravy materiálu. Potřeba šetrné přípravy anorganických látek je neustále nutnější, zvláště když tyto látky jsou následně využívány pro energetické a enviromentální aplikace. Aby byla šetrná metoda úspěšně používána, musí být především efektivní. Vysokou efektivitu chápeme, jako veliký výtěžek při reakci, minimální potřebu energie a času a minimum odpadu. Avšak efektivita je vysoká pouze, když dobře známe metodu a její potenciál a možnosti [1].

Porézní materiály vyvolaly celosvětový zájem díky své schopnosti interagovat s atomy, molekulami a nanočásticemi nejenom na povrchu, ale i v objemu materiálu. Proto přítomnost pórů v nanostrukturních materiálech může výrazně zlepšit jejich fyzikální a chemické vlastnosti a také zvýšit potenciál pro aplikaci v absorpci, separaci, katalýze, snímání, úschovy a přeměny energie a v biotechnologiích [2]. V průmyslu jsou nanostrukturní oxidové prášky vyráběny pomocí keramických procesů. Tyto procesy jsou energeticky a časově náročné a produkty jsou obvykle nehomogenní, hrubé a nečisté. Kvůli těmto nevýhodám se vědci snaží najít lepší alternativy. Spalovací technika může být tou správnou volbou, pokud chceme dosáhnout rychlé a energeticky úsporné syntézy. Tato metoda je taky ekonomicky výhodnější a výsledný produkt je čistší a homogennější [3]. I přes tyto výhody, je stále velikou výzvou masová výroba oxidů kovů touto metodou, kvůli špatné kontrole nad jejich strukturou a průběhem reakce [4].

Seznam pojmů a zkratk

CS	Spalovací technika
SHS	Vysokoteplotní samošířící syntéza
LSC	Nízkoteplotní spalovací syntéza
SCS	Spalovací syntéza v roztoku
GCS	Gelové spalování
SGCS	Sol-gel spalování
ECM	Emulzní spalování
VCS	Objemové spalování
MASHS	Vysokoteplotní samošířící syntéza s mechanickou aktivací
SSC	Spalování v tuhém stavu
FACS	Spalovací syntéza v aktivovaném poli
SOFC	Palivové články na bázi pevných oxidů
EMT	Externí mikrostrukturní templát
CMC	Kritická koncentrace micel
LC	Kapalný krystal
LCT	Templátování kapalných krystalů
EISA	Samoskládání vyvolané odpařováním
CSCS	Spalovací syntéza koloidního roztoku

2 Teoretická část

Teoretická část je rozdělena do tří částí. Nejdříve se zabývám spalovací technikou a jejími typy. Ve druhé části se zabývám templátováním, především jejím využitím při přípravě mezoporezních materiálů. Nakonec popisuji oxid ceričitý a jeho přípravu spalovací technikou. Taky se krátce zmiňuji o elektronových mikroskopech, které byly využity při experimentální části

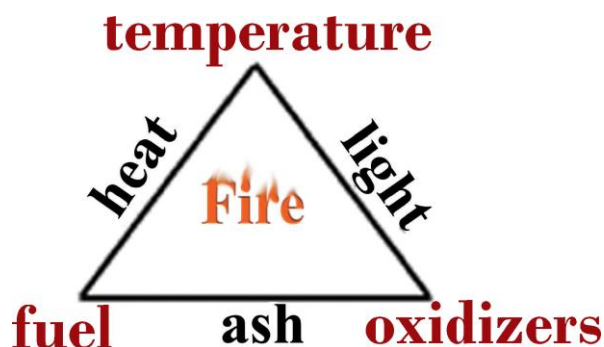
2.1 Spalovací technika

Spalovací technika (CS) je momentálně velice oblíbená metoda pro přípravu velkého počtu keramických materiálů a nanomateriálů. Jedná se o exotermickou reakci charakterizovanou vysokými teplotami a krátkým časem trvání reakce. Některé výhody této reakce jsou použití jednoduchého zařízení a tvorba čistého produktu jakékoliv velikosti a tvaru. Reakce taky umožňuje kontrolu a stabilitu metafází. Tyto vlastnosti dělají z CS velice atraktivní metodu pro nízké náklady na přípravu nanomateriálů v porovnání s konvenčními keramickými procesy [5,6].

Tuto metodu jako první provedl Merzhanov v roce 1971 [7] v bývalém Sovětském svazu. Následný vývoj vedený Merzhanovem a jeho spolupracovníky vedl ke vzniku nového vědeckého směru, který zahrnuje jak aspekty spalování, tak vědu o materiálech. Ale i ve Spojených státech v této době probíhaly výzkumné práce zahrnující metody se spalovacími aspekty (Booth, 1953; Walton a Poulos, 1959; Hardt a Phung, 1973) [8-10]. Bohužel potenciál spalovací techniky nebyl plně využit, a proto zájem o ni ve Spojených státech vzrostl až v 80. letech. Následně byly vydány další práce popisující tuto metodu (např. Munir a Anselmi-Tamburini, 1989; Merzhanov, 1990, 1994; Holt a Dunmead, 1991; Rice, 1991; Varma a Lebrat, 1992; Moore a Feng, 1995) [11-17]. V současnosti se tato metoda stále rozvíjí a nadále využívá [18].

2.1.1 Popis a princip metody

Spalovací technika se ukázala jako efektivní metoda pro přípravu jak homogenních, jemně rozptýlených, krystalických jedno nebo vícesložkových oxidů, tak i kovů a slitin jednotného složení a velikosti [6]. V závislosti na vlastnostech a skupenství reaktantů a tepelnému zabarvení, můžeme CS rozdělit do několika skupin: vysokoteplotní samošířící syntéza (SHS), nízkoteplotní spalovací syntéza (LSC), spalovací syntéza v roztoku (SCS), gelové spalování (GCS), sol-gel spalování (SGCS), emulzní spalování (ECM) a objemové spalování (VCS) [5]. Spalovací technika probíhá vzplanutím výchozích látek a jejich přeměnou na požadovaný produkt. Pro vznik plamene je potřeba oxidační činidlo, palivo a požadovaná teplota. Tyto tři prvky tvoří požární trojúhelník (**Obrázek 1**).



Obrázek č. 1: Požární trojúhelník [19]

Při hoření také dochází ke vzniku světla, tepla a popelu. Produkty jsou rovněž znázorněny v požárním trojúhelníku [19].

Proces je vysoce exotermický a vyžaduje vysokou čistotu jemného prekurzoru, který se následně vznítí [19]. Výsledkem je homogenní a jemný materiál ve vysoce rozptýlené krystalické formě. Z chemického hlediska, další úžasná vlastnost CS spočívá v její schopnosti upravovat chemické složení pevného produktu jednoduše změnou směsi prekurzorů (vhodná sůl + palivo) [20].

2.1.2 Typy spalovací syntézy

Jednoduché reakční systémy spalovací syntézy

Produkce nanomateriálů pomocí vysokoteplotní samošířící syntézy (SHS) není jednoduchý úkol. Velikým problémem pro tuto metodu je heterogenita prekurzoru. Proto bylo vymyšleno několik metod, minimalizujících tento problém. Jsou to: SHS s mechanickou aktivací, SHS následovaná chemickým zpracováním (chemická disperze), SHS s přísádky a syntéza spalování uhlíku [21].

Při SHS s mechanickou aktivací (MASHS) je směs elementárního prášku rozemleta při dané frekvenci a energii a následně použita, jako reaktant v SHS procesu. Díky vysoké rychlosti šíření reakce typické pro SHS, je konečný produkt nanostrukturovaný. U termodynamicky nepříznivých látek je nutné provést nejdříve mechanickou aktivaci, aby se změnila termální parametry ve spalovací části. I přes to, že MASHS ukazuje veliký potenciál, tento proces formuje konečné produkty s 40 až 50 % pórovitostí [22].

SHS následovaná chemickým zpracováním probíhá leptáním prášku SHS ve vhodném rozpouštědle (např. roztok HNO_3 nebo H_2SO_4). Vymytím se rozpustí vrstva mezi krystality, která je velmi bohatá na defekty. Rozpouštědlo také odstraní nečistoty. Tento proces, následovaný kulovým mletím se nazývá chemická disperze. Analýza mikrostruktury materiálu po vymytí v rozpouštědle potvrdila, že po vymytí v kyselině se výrazně zvýšil měrný povrch a snížila se velikost částic. Tento proces spotřebuje málo energie a výsledný produkt je čistý. Bohužel není jisté, zda tímto procesem lze připravit širokou škálu produktů [21].

Další atraktivní metodou je SHS s přísádky, též známá jako spalování pomocí roztavené soli alkalického kovu. V tomto procesu reaguje redukující kov v tavenině soli alkalického kovu. Výsledkem jsou jemné kovové částice. Při reakci může vzniknout vedlejší produkt, který je nutné vyluhovat v roztoku kyseliny. Zájem o tuto metodu zvýšily objevy z centra pro výzkum materiálu v Chungnam National University v Koreji. Místní skupina vědců dokázala, že touto metodou lze syntetizovat nejenom nanoprášky čistých kovů (Ti, Mo, Wo), ale i různé karbidy a

komplexní kompozice jako WC-Co. Nevýhodou tohoto postupu je nízký výnos konečného produktu a vznik solí kovů [21].

Poslední zde popsanou SHS metodou je syntéza oxidů spalováním uhlíku. Při reakci se vypustí velké množství CO₂, což způsobuje vysokou pórovitost (70 %) prášků. Velikost částic produktu se pohybuje v rozmezí 50-800 nm [21]. Syntéza oxidů spalováním uhlíku nám umožňuje výrobu materiálů z čistých kovů, které jsou pyroforické (Li, La) nebo z kovů s teplotou tání nižší než pokojová teplota (Ga, Hg). Tyto materiály není možné připravit konvenčními metodami SHS [23].

Spalování v tuhém stavu

Při spalování v tuhém stavu (SSC) jsou reaktanty, meziproducty i finální producty v tuhém skupenství. Rozlišujeme dva režimy spalování tuhých reaktantů: lineární nebo samošířící se vysokoteplotní syntéza (SHS) a objemové spalování (VSC). V obou režimech je reaktant vtlačen do pelety, obvykle válcového tvaru. Následně je peleta zapálena vnějším zdrojem (např. wolframová cívka, laser nebo mikrovlnný reaktor). V SHS režimu po lokálním zapálení, vznikne vysokoteplotní vlna (2000-4000 K). Ta projde přes heterogenní směs, čímž vzniká požadovaný kondenzovaný product. Při VSC je peleta zapálena rovnoměrně a kontrolovatelně, dokud reakce neproběhne v celém objemu. Tento režim je vhodný pro slabé exotermické reakce, které potřebují k aktivaci předehřátí nebo elektrické pole [5].

Novější poznatky zpracování materiálů pomocí SSC zahrnují použití elektrického a magnetického pole a gravitaci. Spalovací syntéza v aktivovaném poli (FACS) byla použita Munirem a jeho spolupracovníky pro syntézu materiálů s nízkou entalpií [24-26]. Bohužel FACS nelze použít pro reakce, při kterých vznikají materiály s vysokou vodivostí. Proudová vodivost totiž v topné zóně klesá, což zapříčiní zánik vlny [5].

Podobným způsobem, Parkyn a jeho spolupracovníci provedli výzkum o přípravě měkkých a tvrdých ferritů pomocí SSC kov-kov oxidů nebo peroxidů v přítomnosti vnějšího magnetického pole [27]. Při výzkumu bylo zjištěno, že rychlost reakce a magnetické vlastnosti materiálu se zvýší při použití magnetického pole [5].

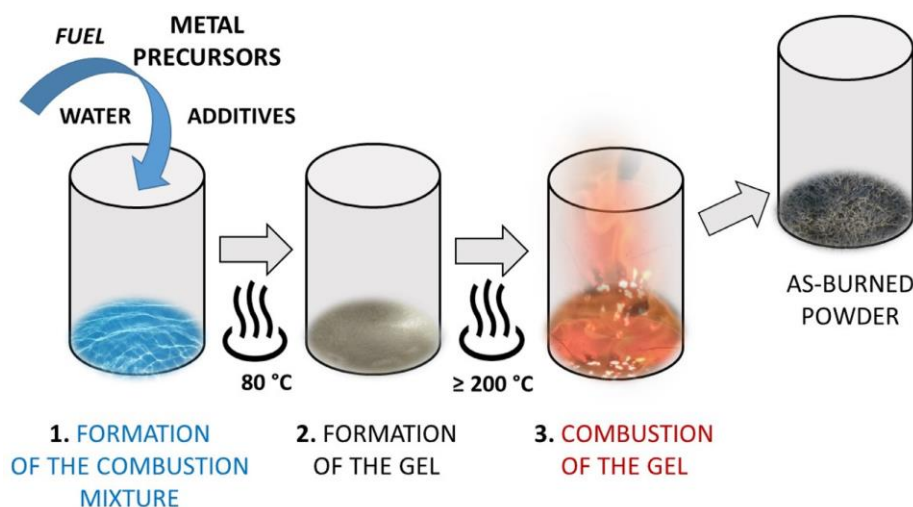
Na SSC má také veliký vliv gravitace. Varma a jeho kolegové při studiu syntézy materiálů na bázi Ni-Al vyztužené TiB [28] popsali zmenšení částic TiB v prostředí mikrogravitace. Kromě toho bylo pozorováno i snížení rychlosti mikrostrukturální transformace [5].

Spalovací syntéza v roztoku

Spalovací syntéza v roztoku (SCS) je všestranný, jednoduchý a rychlý proces, který umožňuje efektivní syntézu různých nanomateriálů [23]. Tento proces byl objeven nečekaně během reakce mezi dusičnanem hlinitým a močovinou. Směs $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a močoviny, po zahřátí v peci, se zpěníla a vznítla. Výsledný produkt byl identifikován jako Al_2O_3 [19]. V SCS, fáze, morfologie, velikost částic a měrný povrch lze do určité míry změnit úpravou paliva, poměru palivo/oxidační činidlo a hodnoty pH roztoku. Vyšší teplota spalování během reakce má většinou za následek zlepšenou krystalinitu, zvýšenou velikost zrn, vážnější aglomeraci a menší specifický povrch produktu [3].

SCS se řadí mezi specifické typy SHS nebo CS. Od ostatních typů CS se odlišuje třemi vlastnostmi. Zaprvé, reaktanty jsou smíchané ve vodném roztoku na molekulární úrovni, zatímco reaktanty použité u SHS jsou typicky smíchané na mikroúrovni. Druhým rozdílem je, že reakce zodpovědná za vznik produktů se může lišit od samošřírcích spalovacích procesů. V klasické SHS, stejná reakce zajišťuje syntézu i vznik tepla. Oproti tomu v SCS, většina tepla vznikne hořením organického paliva, zatímco cílové produkty jsou hlavně oxidy kovů nebo kovy. Třetím rozdílem je, že SCS produkují velké množství plynných vedlejších produktů. Vznik plynů významně zvětšuje objem pevného produktu a velmi rychle snižuje teplotu po proběhnutí reakce. Tato vlastnost činí pevné produkty pórovité a jemně rozptýlené [29].

Spalovací technika v roztoku probíhá ve třech krocích: vznik reakční směsi, zgelování směsi a spalování gelu (**Obrázek č. 2**). Požadovaný kovový prekurzor je smíchaný ve vodném roztoku s organickým palivem. Po dehydrataci vzniká síť gelu. Spalování paliva a oxidovadla, těsně spojené v gelu, je zahájeno tepelným nebo elektrickým zdrojem. Rozklad gelu by měl probíhat v jednom kroku, rovnoměrně, rychle a přes úzký rozsah teploty, aby se předešlo vzniku nežádoucích vedlejších produktů. Po pár sekundách získáme nadýchaný prášek [1].



Obrázek č. 2: Popis tří hlavních kroků ve spalovací syntéze roztoku [1]

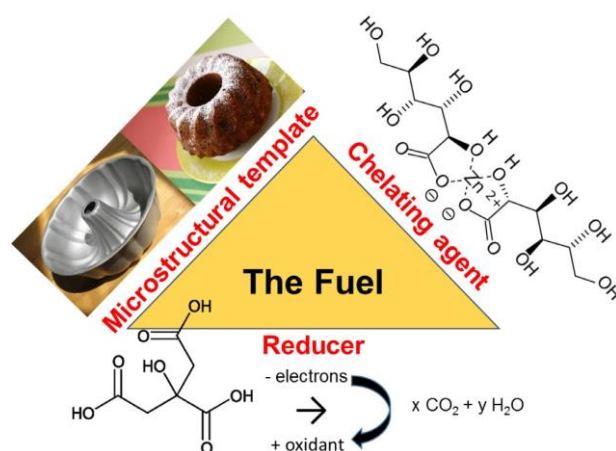
Paliva ve spalování roztoku

Za palivo obecně považujeme organickou látku, která je schopná reagovat s oxidovadlem a zahájit spalování. Během spalování, palivo je oxidováno na plynný produkt, zatímco kationty kovů přijímají kyslík a jsou přeměněny na oxidy [1].

Všechna paliva slouží k následujícím účelům:

1. Jsou zdrojem uhlíku a vodíku, díky kterým se při spalování tvoří plynné molekuly CO_2 a H_2O a uvolňují teplo
2. Tvoří komplexy s ionty kovu, což usnadňuje míchání kationtů v roztoku
3. Rozkládají se na komponenty, ze kterých jsou složeny. Tyto komponenty se následně rozkládají za vzniku hořlavých plynů (např. HNCO , NH_3), které se vznítí za vzniku oxidů dusíku [19].

V SCS mají paliva další dvě důležité funkce, chelatační činidlo a mikrostrukturní templát (**Obrázek č. 3**). Chelatační schopnost vůči kationtům kovu je nezbytná pro interakci s kovovými prekurzory. Jestli je palivo schopné tvořit komplexy s kationty kovu během odpařování vody, síť roztoku a následně síť gelu je vytvořena. Tato síť udržuje kationty homogenně fixované ve své poloze. Taky zajišťuje dobré spojení mezi palivem a oxidanty [1].



Obrázek č. 3: Popis tří hlavních funkcí paliva [1]

2.1.3 Příklady materiálů připravených spalovací technikou

Syntéza pevných látek s požadovanou strukturou, složením a vlastnostmi je i nadále výzvou pro chemiky a materiálové vědce [30]. Spalovací syntéza se chemikům ukázala, jako rychlý a energeticky výhodný způsob výroby cenných materiálů [31]. Momentálně se ve všech koutech světa používá k přípravě oxidických materiálů pro různé využití [5]. Nanostruktura oxidů kovů vykazuje vlastnosti, které se výrazně liší od těch v objemové fázi. Velikost částic umožňuje přizpůsobení materiálů široké škále aplikací, včetně magnetických ferrokapalin, elektroniky a katalýzy [20].

Materiály připravené SHS a podobnými procesy

Hlavním cílem SHS je i nadále syntéza žáruvzdorných materiálů, např. boridy, karbidy, nitridy, silicidy, keramika, intermetalické látky, kompozity a oxidické materiály. Tyto materiály lze připravit vzplanutím pelet s příslušnými kovy a nekovy spolu s vhodným zdrojem tepla. Mechanické legování bylo úspěšně použito k syntéze TiC, NbC a jejich pevných roztoků použitím Ti, Nb a grafitových prášků. Provedením kulového mletí je možné zapálit kovové prášky Ti, Zr, Hf v kombinaci s C, B, Si nebo S. Některé oxidy kovů Cu, Ni, Fe a Zn byly taky redukovány kovovými prášky. Touto metodou lze připravit intermetalické a keramické materiály a kompozity [30].

Materiály připravené spalováním v tuhém stavu

Nové způsoby analýzy spalovací techniky otevřely dveře k efektivnější výrobě materiálů. Jednoduchost SSC procesu se stala její největší výhodou při přípravě vícesložkových žáruvzdorných materiálů, intermetalických látek a slitin. V dnešní době známe velké množství materiálů, připravovaných spalováním v tuhém stavu, s různými využitími (**tabulka č. 1**) [5,31].

U SSC se může aktivovat elektrické, magnetické nebo gravitační pole pro zlepšení vlastností procesu. Munir a jeho spolupracovníci použili spalovací syntézu v aktivovaném poli pro přípravu silicidů kovů (V, Cr, W, Nb, Ta), intermetalických látek (Fe-Al), funkčně odstupňovaných materiálů (Ti-C-Cu), kompozitů (TiB₂-TiAl₃)

a SOFC anod (Ni/YSZ) [24-26]. Díky zvýšené rychlosti při přípravě feritů a peroxidů ve vnějším magnetickém poli, se zlepšují magnetické schopnosti produktů. Například tetragonální uspořádání CuFe_2O_4 je upřednostňováno v přítomnosti magnetického pole, zatímco kubické je pravděpodobnější bez aktivovaného magnetického pole. Různé kompozity, jako $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$, $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$, $\text{ZrB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$, $\text{B}_4\text{C-Al}_2\text{O}_3$, byly připravovány syntézou při mikrogravitaci [5].

Tabulka č. 1: Seznam materiálů, které je možné připravit spalováním v tuhém stavu, a jejich aplikací [5,31]

Sloučeniny	Aplikace
Karbidy (SiC , TiC)	Brusiva, řezné nástroje, keramické výztuhy
Boridy (TiB_2 , LaB_6)	Brusiva, řezné nástroje, katody
Silicidy (MoSi_2 , TiSi_2)	Vysokoteplotní topné těleso, elektrické konektory, Schottkyho bariéry pro elektroniku
Aluminidy (AlNi)	Materiály pro kosmonautiku a letectví, materiál turbín
Titanáty (TiNi)	Slitina s tvarovou pamětí
Nitridy (Si_3N_4 , NbN)	Keramické části motoru, kuličková ložiska, jaderné bezpečnostní štíty
Hydridy (MgH_2 , ZrNiH_3)	Skladování uhlíku, katalytické materiály
Oxidy ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$, $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)	Propojení palivových článků, vysokoteplotní supravodiči, senzory plynu
Sulfidy (MoS_2)	Vysokoteplotní mazivo
Fosfidy (GaP)	polovodič

Materiály připravené spalováním roztoku

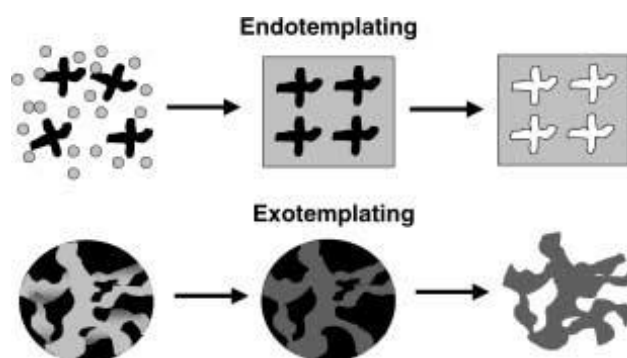
Spalovací syntéza v roztoku je díky svým vlastnostem velice efektivní metoda pro přípravu různých materiálů. Tyto materiály mohou mít využití například v katalýze, adsorpci, separaci, jako luminiscenční materiály, senzory plynů, tenké filmy, palivové články a u přeměny a skladování energie. Huczko a jeho spolupracovníci použili tuto metodu k syntéze komplikovaných granátů, konkrétně yttriového hliníkového granátu ($Y_4Al_5O_{12}$) dopovaného cerem [33]. S pomocí SCS je taky možná výroba vysoce výkonné elektrotechniky za nízkou cenu při nízkých teplotách. Pokud použijeme thiomčovinu nebo thiosemikarbazid v inertní atmosféře, můžeme připravit sulfidy kovů. Velikost částic a morfologii lze upravit změnou atmosférického tlaku [3,33].

SCS bývá také používána k přípravě nanočástic kovů a slitin (např. Fe, Ni, Co, Cu, Ag, Bi, Ni-Co slitiny, Ni-Cu slitiny, Ni-Cu-Fe slitiny). Během spalování se gel nejdříve rozloží na oxidy kovů, plynný amoniak, oxid dusnatý, vodík a methan. Vodík a methan dále redukují oxidy kovů na kovy nebo slitiny při vysokých teplotách [3,34].

2.2 Templátování ve spalovací syntéze

V klasické spalovací syntéze samotná paliva plní funkci mikrostrukturního templátu. Avšak přidáním externího mikrostrukturního templátu (EMT) můžeme získat lepší kontrolu nad jejich strukturou a texturními vlastnostmi. V širším slova smyslu můžeme templát chápat jako šablonu, vzor nebo překrytí v grafickém umění a šití stejných písmen a tvarů. V nanoporézním režimu jej reprezentuje určitá molekula, která pomáhá vytvářet a navrhovat poréznost matrixu. Templát se neúčastní reakce, i když může působit jako překážka pro šíření spalovací vlny nebo může ovlivnit oxidační stavy smíšených valenčních kationtů kovů. Po reakci může být odstraněn nebo jej lze uchovat v konečném produktu jako oxid kovu/EMT nebo kov/EMT kompozit [1,35,36].

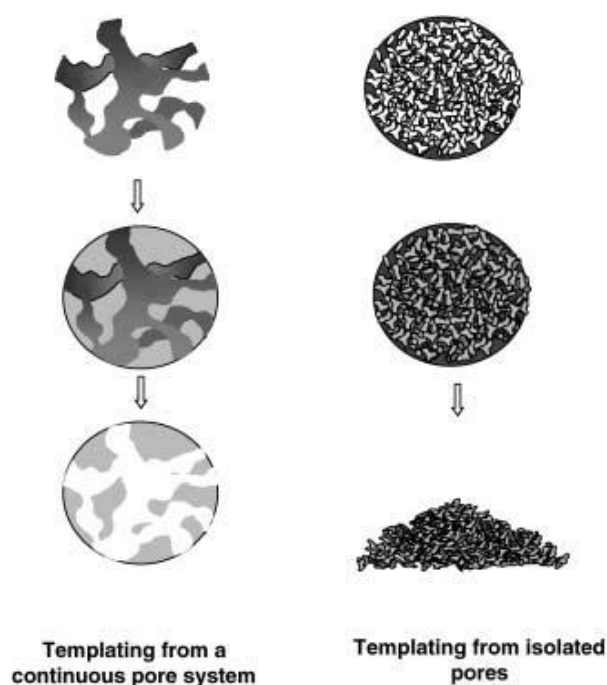
Templátování může probíhat ve dvou módech, endotemplátování a exotemplátování (**Obrázek č. 4**).



Obrázek č. 4: Schématický náčrt endotemplátování a exotemplátování, templát je znázorněn černou barvou [35]

Při endotemplátování se vytváří díry formováním pevné látky v prostoru, ve kterém se nachází templát. Po odstranění templátu se zpřístupní mezery v produktu a vzniká porézní systém. Velikost děr se může pohybovat od molekulárního až do makroskopického měřítko [35].

Exotempláty jsou přidané struktury, které obsahují díry. Díry poskytují prostor, ve kterém se může formovat rozdělená pevná látka. Struktura templátu není změněna během procesu. V závislosti na spojitosti exotemplátu se formují různě rozptýlené pevné látky. Templát, který obsahuje plně spojitou pevnou fázi a spojitý porézní systém, typicky vede k vytvoření produktu, který je opačný k templátu. Naopak templát s různými a nespojitými póry způsobuje formaci látky tvořenou malými částicemi. Látka disponuje velkým povrchem a díry v látce jsou spíše texturní než strukturální (**Obrázek č. 5**) [35].

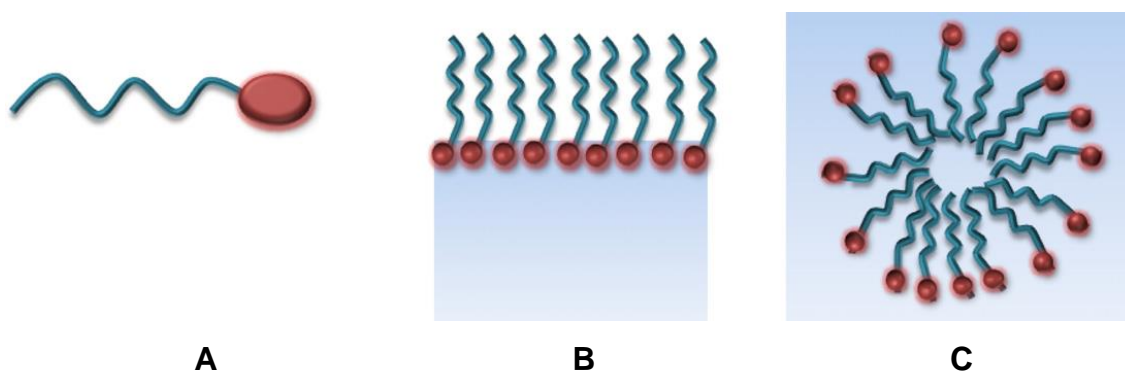


Obrázek č. 5: Dva prototypy exotemplátování. Vlevo: exotemplát se spojitým porézním systémem, tvorba porézního systému odpovídajícího templátu. Vpravo: póry templátu nejsou dostatečně spojené, vytvoření malých částic s převážně texturní porozitou [35]

2.2.1 Měkké templátování

Od začátku tisíciletí se učinil obrovský pokrok v ovládní morfologie a stability mezoporézních oxidů kovů. Tyto metody lze rozdělit do dvou hlavních skupin, měkké templátování a tvrdé templátování. Základ měkkého templátování je v použití povrchově aktivní látky nebo blokových kopolymerů [37].

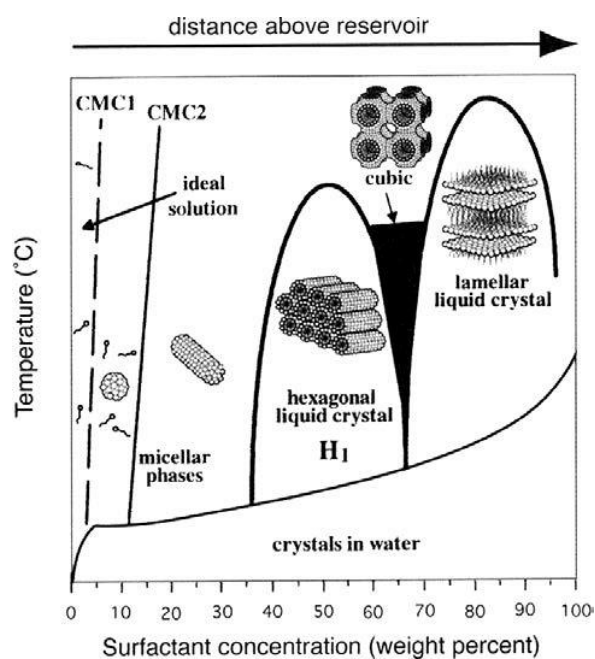
Povrchově aktivní látky mají v molekule jak hydrofobní, tak i hydrofilní složky. Proto se chovají odlišně v polárních a nepolárních rozpouštědlech. Ve vodném prostředí polární část molekuly interaguje, zatímco nepolární část zůstává dál od molekul vody. Molekula se může stabilizovat ve vodě dvěma způsoby. Molekula povrchově aktivní látky (**Obrázek č. 6A**) se může uspořádat tak, že polární část interaguje s vodou a nepolární část se drží nad hladinou (ve vzduchu nebo v nepolární kapalině) (**Obrázek č. 6B**). Další způsob umožňuje oběma složkám interagovat s jejich preferovanými prostředími. Molekuly mohou tvořit útvary zvané micely, ve kterých hydrofilní části interagují s preferovaným prostředím, zatímco nepolární část směřuje dovnitř útvaru, aby zabírala co nejmenší oblast (**Obrázek č. 6C**) [36].



Obrázek č. 6: Molekula povrchově aktivní látky a její chování ve vodě [36]

Nejdůležitější část měkkého templátování je bezesporu zajištění, aby vznikla fáze micel nebo kapalná krystalická fáze. Tento proces označujeme jako samoskládání. Jedná se o uspořádání materiálu pomocí nekovalentních vazeb (vodíkové můstky, Van der Waalovy síly, elektrostatické síly, π - π interakce) bez vnějších zásahů. Nejdříve musí být splněny dvě podmínky. Pro formaci micel musí být teplota vyšší než Krafftova teplota,

kteřá je charakteristická pro danou povrchově aktivní látku. Při teplotě s nižší hodnotou se povrchově aktivní látka zcela nerozpustí a zůstane jako hydratovaná pevná látka. Dále musí být koncentrace zvýšena do bodu, kdy se micely samovolně tvoří. Tento bod se nazývá kritická koncentrace micel (CMC1) [38,39]. Zvýšením koncentrace dosáhneme další kritické koncentrace micel (CMC2). Při této koncentraci ubývá množství rozpouštědla mezi micelami a díky tomu micely mohou splývat a vytvářet protáhlé válcovité útvary. Při mírně vyšší koncentraci vzniká kapalná krystalická fáze. Zpočátku se tyčové micely seskupí do hexagonálního kapalného krystalu (LC). Se stoupající koncentrací vznikají LC krychlového tvaru a následně vznikají LC lamelárního tvaru (**Obrázek č. 7**) [40].



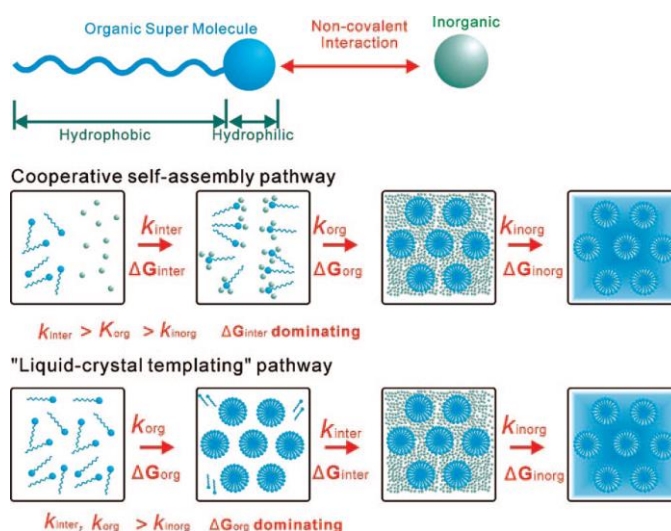
Obrázek č. 7: Schématický graf fází pro CTAB (cetrimoniumbromid) ve vodě [38,40]

Syntetické cesty pro měkké templátování

Přidáním prekursoru do roztoku s povrchově aktivní látkou se vytvoří nové interakce mezi prekurzorem, povrchově aktivní látkou a rozpouštědlem. Proto mezostruktury, které vznikají při měkkém templátování, nemusí být přesně podle fázových diagramů povrchově aktivní látky-rozpouštědla. Sice základní úvahy z nauky o povrchově aktivních látkách stále platí, musíme brát v úvahu nové okolnosti [39].

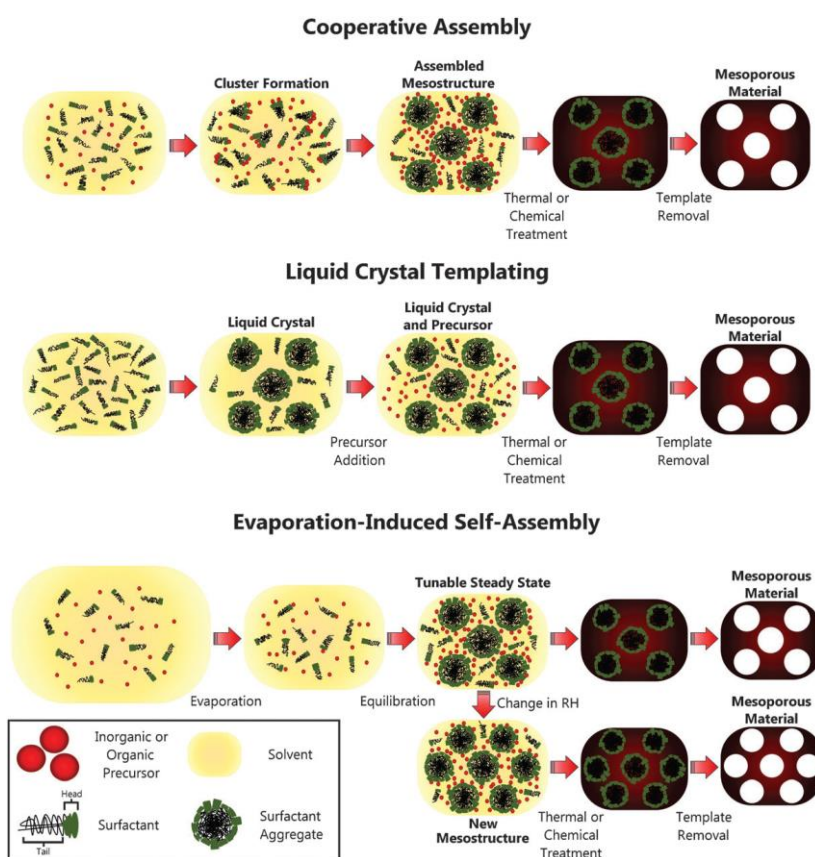
Pro mnoho hydrotermálních syntéz tvorba mezostruktury probíhá prostřednictvím současného skládání. Tento proces se nazývá kooperativní skládání nebo srážení. Nejdříve se v roztoku vytvoří shluky prekursoru a povrchově aktivní látky. V průběhu syntézy shluky prekursoru a povrchově aktivní látky se sloučí do větších struktur. Nakonec se vytvoří fáze kapalného krystalu a tento templát se vysráží z roztoku. Během reakce je důležité, aby kondenzace prekursoru neprobíhala příliš rychle. Pokud by kondenzace probíhala dříve, než se vytvoří fáze kapalného krystalu, mohlo by probíhat srážení netemplátovaného prekursoru nebo formace neuspořádané mezostruktury (**Obrázek č. 8-9**) [9].

V průběhu devadesátých let byl navržen alternativní způsob formace mezoporézních materiálů pomocí měkkého templátování [39]. Tato cesta se nazývá pravé templátování kapalných krystalů (LCT) a byla vyvinuta Attardem a jeho spolupracovníky [41]. LCT se skládá ze tří kroků. Tvorba mezofáze kapalného krystalu, infiltrace této mezofáze minerálním prekurzorem a formace minerálních stěn mezi micelami. Sice tento proces je flexibilní a velice užitečný pro výrobu mezoporézních kovových elektrod, má ale i své limitace. Kapalný krystal může být narušen přidáním kovového prekursoru nebo uvolněním lehkého alkoholu při hydrolýze (**Obrázek č. 8-9**) [42].



Obrázek č. 8: Nahoře: schématické zobrazení molekuly povrchově aktivní látky a jejích interakcí s anorganickou částicí. Dole: termodynamické a kinetické parametry pro kooperativní skládání a templátování kapalných krystalů odpovídajících pro molekulární sestavování mezostrukturovaných materiálů [43]

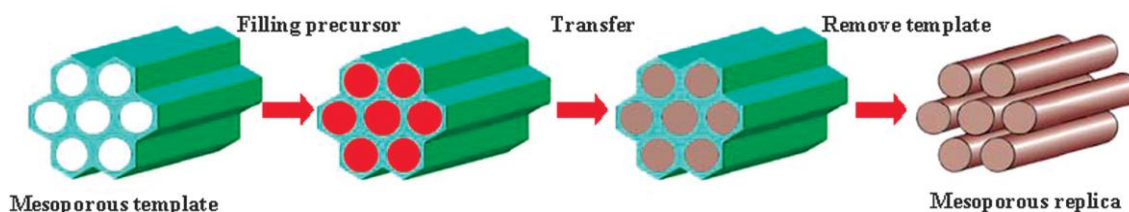
Další důležitou cestou měkkého templátování je samoskládání vyvolané odpařováním (EISA). EISA má mnoho podobností s LCT, ale liší se dalšími přidanými interakcemi [39]. Nejdříve se připraví roztok anorganického prekursoru a povrchově aktivní látky v rozpouštědle ethanolu a vody. Přednostním odpařováním ethanolu se koncentruje usazený film. Postupným zvyšováním koncentrace se z anorganického prekursoru a povrchově aktivní látky vytvoří micely, které se dále shlukují do kapalných krystalů. Předpřipravená mezostruktura anorganického prekursoru a povrchově aktivní látky slouží k vedení vývoje mezofáze. Výsledkem je rychlá tvorba mezofáze tenkého filmu, která je vedena podle povrchu substrátu. Změnou poměru alkoholu, vody a povrchově aktivní látky lze docílit jiných mezostruktur [38]. Vzhledem k dostupnosti stabilních anorganických prekursorů je syntéza anorganicko-organické mezostruktury poměrně jednoduchá [43]. Pokud je tento proces prováděn v nevodném roztoku, hydrolýza a kondenzace kovu se zpomalí, což je velmi výhodné pro výrobu porézních materiálů (**Obrázek č. 9**) [44].



Obrázek č. 9: Schémata popisující proces měkkého temlátování. Nahoře je popsáno kooperativní skládání, uprostřed temlátování kapalných krystalů, dole samoskládání vyvolané vypařováním [39]

2.2.2 Tvrdé templátování (nanoodlévání)

Jelikož mnoho mezoporézních materiálů nelze získat pomocí měkkého templátování, byl zvýšen zájem o použití oxidu křemičitého jakožto šablony. Díky této metodě zvané nanoodlévání, nám jsou dostupné nové možnosti pro přípravu mezostrukturovaných materiálů [44]. Použitím tvrdého templátování při výrobě materiálů získáme přesnou repliku struktury templátu [39]. Tento koncept poprvé navrhli Ryoo a jeho spolupracovníci [45] a Hyeon a jeho spolupracovníci [46]. Tato syntetická cesta zahrnuje čtyři hlavní kroky: 1. příprava templátu, 2. vyplnění porézního systému templátu prekurzorem, 3. přeměna prekurzoru na cílený produkt pomocí zahřívání nebo jiného zpracování, 4. odstranění templátu (**Obrázek č. 20**) [44].



Obrázek č. 10: schématické znázornění hlavních kroků tvrdého templátování [44]

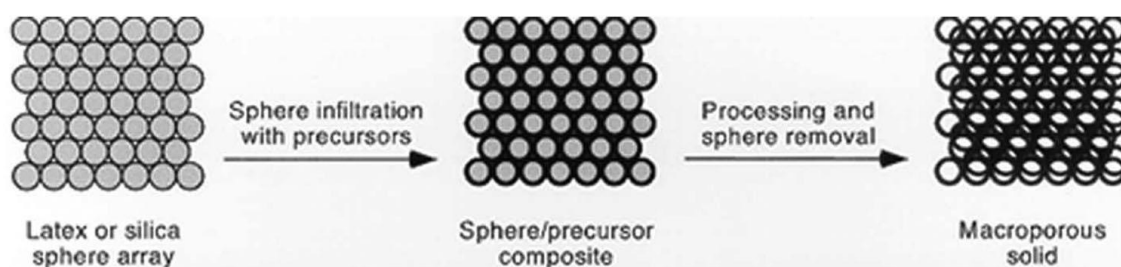
Mnoho typů tuhých struktur s vlastnostmi v rozsahu mikrometrů a nanometrů lze použít jako templáty. Některé tvrdé templáty jsou tak všední, že se můžou vzdát nevhodné pro nanochemii. Například filtrační papír obsahuje vlákna celulózy velikostí mikrometru, které slouží jako templát pro duté tyče oxidu křemičitého. Další templáty jsou trochu exotičtější a umožňují nám výrobu unikátních struktur [39]. Při výběru templátu musíme brát v úvahu dvě důležité vlastnosti této látky. První vlastností je, zda templát udrží svoji mezostrukturu při přeměně prekurzoru. Dále musíme brát v potaz, zda můžeme templát jednoduše odstranit bez poškození výsledné repliky [47].

Ačkoli molekuly v plynné nebo pevné fázi mohou být použity jako prekurzory, zpravidla se používají kapalně prekurzory [39]. Prekurzor v kapalně fázi totiž může být jednoduše přidán do porézního systému díky kapilárním silám.

Kromě fáze by taky měl být inertní vůči templátu, aby reakce neprobíhala už při vyplňování porézního systému [44].

Templátování koloidním krystalem

Templátování koloidním krystalem se běžně používá k vytvoření 3-D makroporézní sítě s průměrem pórů několik set nanometrů. Polystyren, polymethylmethakrylát a oxid křemičitý lze použít jako templát při této metodě. Výsledkem jsou 3-D makroporézní materiály různého složení, včetně polymerů, karbidů, oxidů kovů a kovových sulfidů. Koncept koloidního templátování je velmi podobný nanoodlévání (**Obrázek č. 11**). Po vyjmutí templátu vzniká porézní replika opačná k původnímu templátu. Tato metoda je velmi efektivní pro přípravu oxidů kovů díky své všestrannosti a použití různých druhů prekurzoru. Touto metodou lze například připravit oxidy kovů: Ti, Zr, Al, W, Fe a Sb [48-53] [44].



Obrázek č. 11: Schéma metody templátování koloidním krystalem [44]

In situ templátování

Tvrdé templáty nemusí být vždy vytvořeny před syntézou. Na templát se může přeměnit sloučenina v prekurzoru. Sloučenina může být úmyslně přidána do reakčního roztoku. Následné tepelné a chemické procesy přemění sloučeninu na templát. Množství a umístění templátu jsou klíčovými faktory při určování morfologie pórů. Strukturu templátu lze tedy velmi jednoduše ovládat, avšak musí být zajištěna kompatibilita s ostatními složkami prekurzoru. Vysoký obsah templátu může vytvořit křehkou strukturu, která se během odstranění templátu rozpadne. Naopak malé množství vede ke vzniku izolovaných a uzavřených pórů [39].

In situ postupy byly úspěšně použity pro přípravu oxidických filmů, které jsou nanášeny na teplotně citlivé substráty pro optoelektronické aplikace, oxidové tranzistory nebo oxidovou elektroniku [54-57]. Díky templátování monolity oxidu hlinitého byli také připraveny nanotrubicе naplněné cerem, které slouží jako vysokokapacitní kyslíkové uložení [58] [12].

Oxid křemičitý

Oxid křemičitý se ukázal jako výborný výchozí materiál pro nanoodlévání. Mezoporézní oxid křemičitý můžeme využít při přípravě mezoporézního uhlíku nebo nekřemičitých oxidů. Při nanoodlévání uhlíku je oxid křemičitý impregnován organickým monomerem. Monomer se polymeruje a následně karbonizuje, čímž vznikne kompozit oxidu křemičitého a uhlíku. Po vyluhování oxidu křemičitého v kyselině fluorovodíkové získáme opačnou uhlíkovou repliku [59].

Podobný postup se používá i pro přípravu mezoporézních oxidů kovů. Struktura oxidu křemičitého je vyplněna roztokem se solí kovu. Sůl kovu je následně rozložena tepelným zpracováním na oxidy. Oxid křemičitý lze odstranit vyluhováním v hydroxidu sodném nebo kyselině fluorovodíkové. Mnoho různých oxidů kovů bylo připraveno touto metodou (např. Cr_2O_3 , In_2O_3 , CeO_2 , NiO_2 , MnO_x , Co_3O_4 , Fe_2O_3 [60-63]). Nevýhodou této metody je, že požadovaný oxid kovu musí být odolný vůči NaOH nebo HF [59].

Díky vývoji v oblasti chemie křemíku, můžeme snadno připravit gramy oxidu křemičitého s velkou reprodukovatelností. Symetrie a velikost pórů a tloušťka stěn oxidu křemičitého mohou být jednoduše upravitelné změnou externích podmínek. Díky přítomnosti povrchových silanolových skupin (Si-OH) mohou být interakce mezi oxidem křemičitým a kovovým prekurzorem zesíleny pro lepší reprodukovatelnost. Díky těmto vlastnostem má oxid křemičitý obrovskou výhodu oproti mezoporéznímu uhlíku [37].

2.3 Příprava oxidu ceričitého spalovací syntézou

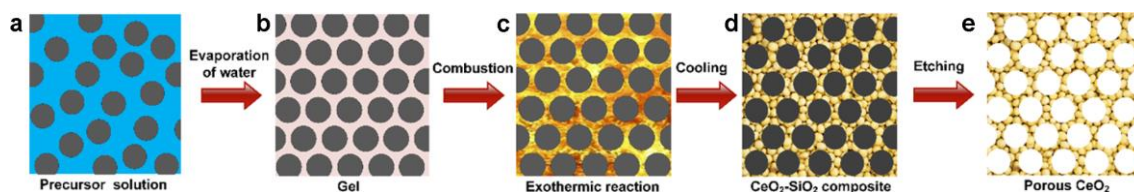
2.3.1 Oxid ceričitý

Oxid ceričitý vzbudil zájem díky svým katalytickým aktivitám a schopnosti ukládat a vypouštět kyslík v závislosti na redoxním prostředí. Momentálně je široce využíván jako propagátor třícestných katalyzátorů pro eliminaci toxických výfukových plynů. Jeho další využití nalezneme v jeho funkci katalyzátoru pro fluidní katalytické krakování v rafinériích nebo pro dehydrogenaci ethylbenzenu na styren. Katalytickou efektivitu v mnoha z těchto aplikací lze zlepšit přípravou tepelně stabilního CeO_2 s jednotnou strukturou [62].

Nanostruktura CeO_2 s přizpůsobitelnou porozitou je velmi žádaná kvůli velikému měrnému povrchu, velkému objemu pórů a vysoké nosnosti. Oxidy s řízenou porézní strukturou jsou většinou syntetizovány pomocí templátovacích metod [64].

V poslední době, spojením koloidní vědy a spalovací techniky, byla objevena nová metoda. Spalovací syntéza koloidního roztoku (CSCS) se jeví, jako vhodná metoda pro produkci mezoporézních materiálů s kontrolovatelným složením a přizpůsobitelnou porézností [64]. Koloidy během syntézy mají kromě toho, že slouží jako templát i několik dalších funkcí. Koloidní částice výrazně zmírňují spalování a reakce je omezena na nanodomény mezi koloidy [4].

V porovnání s templátovacími metodami používající mezoporézní oxid křemičitý a uhlík, CeO_2 připravený pomocí CSCS může mít větší velikost pórů. Syntéza probíhá v několika jednoduchých krocích (**Obrázek č. 12**). Nejdříve jsou koloidní částice SiO_2 přidány do vodného roztoku $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a glycinu ($\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$), kde glycin plní funkci paliva. Při zahřívání a odpařování vody vzniká mezi SiO_2 koloidy gel. Při 150 °C se gel $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ vznítí. Při reakci se rychle zvýší teplota a vývoj plynů, což vede ke vzniku krystalických nanočástic CeO_2 mezi koloidy. SiO_2 je následně odstraněno alkalickým leptáním [4].



Obrázek č. 12: Schéma metody CSCS pro syntézu CeO₂: (a) koloidní roztok, (b) gel, (c) spalování, (d) kompozit CeO₂-SiO₂, (e) vysoce mezoporézní CeO₂ po odstranění koloidních částic [4]

2.4 Elektronová mikroskopie

V experimentální části jsme pro charakterizaci vzorků použily různé druhy elektronových mikroskopů s různými módy. Proto bych tuto část věnoval popisu několika elektronových mikroskopů.

2.4.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie nám poskytuje obrázky znázorňující 3-D texturu. Použitím elektronového paprsku na povrch vzorku se mohou vytvořit různé druhy signálů. SEM probíhá nejčastěji ve třech módech: sekundární elektrony, přímo odražené elektrony a energeticky disperzní rentgenová spektroskopie [65].

Nejčastější signál vyprodukovaný působením primárního elektronového paprsku na vzorek je emisní signál sekundárních elektronů. Při dopadu paprsku na vzorek dojde k ionizaci atomů vzorku, které mohou volně vyzařovat vázané elektrony. Tyto elektrony se následně označují jako sekundární elektrony. Sekundární elektrony mají nízkou energii, proto mohou uniknout z oblasti pouze několika nanometrů od povrchu materiálu. Díky této vlastnosti udávají sekundární elektrony přesnou pozici paprsku a topografické informace s vysokým rozlišením. Díky nízké energii jsou sekundární elektrony taky jednoduše přitahovány detektorem. Nejčastěji se pro přitahování používá Everhart-Thornley detektor (ETD) [66].

Další cennou metodou SEM je detekce zpětně odražených elektronů, které poskytují jak kompoziční, tak i topografické informace. Tyto elektrony narazí

do atomového jádra vzorku a odrazí se zpět s širokoúhlou změnou směru. Přibližně 10-50 % elektronů z paprsku jsou odraženy zpět. Tyto elektrony si po odražení uchovají 60-80 % jejich původní energie [66].

Použití energetické disperzní rentgenové spektroskopie v SEM získáme rychlou elementární analýzu vzorků. Charakteristické rentgenové vlny excitovaných elektronů poskytují identifikaci a kvalifikaci téměř všech prvků z periodické tabulky. Jedinými výjimkami jsou vodík, heliu a lithium [67].

2.4.2 Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie je mikroskopická technika, při které obraz vzniká interakcemi elektronů se vzorkem. Obraz je následně zvětšen a zaostřen na zobrazovací zařízení, např. fluorescenční stínítko nebo senzor. Tato metoda nám poskytuje obrázky 2-D textury vzorků. [68]

2.4.3 Skenovací transmisní elektronová mikroskopie

Skenovací transmisní elektronová mikroskopie je nepostradatelnou technikou pro zjišťování polohy a identity atomů v materiálu. Použitím vysokoúhlového prstencového detektoru tmavého pole (HAADF) získáme obrázky atomového rozlišením [69]. Tento detektor je velice citlivý na atomy s různými atomovými čísly (Z-kontrast). Prvky s vyšším atomovým číslem odrážejí pod vyššími úhly více elektronů. Tento jev je způsoben většími elektrostatickými interakcemi mezi jádrem atomu a elektronovým paprskem. Z tohoto důvodu detektor snímá silnější signál atomů s vyšším atomovým číslem, které jsou potom na snímku znázorněny jasněji [70]. Pomocí energeticky disperzní rentgenové spektroskopie získáme obrázky, na kterých jsou znázorněné jednotlivé prvky [69].

3 Cíle práce

Cílem této práce bylo připravit mezoporézní oxid ceričitý za použití spalovací syntézy v roztoku. Při přípravě jsme použili různé množství koloidního roztoku oxidu křemičitého, za účelem optimalizování této metody a nalezení závislosti mezi množstvím koloidního roztoku a měrným povrchem produktu. Pro zjištění měrného povrchu a dalších vlastností vzorků jsme provedli chemicko-fyzikální analýzy.

4 Experimentální část

4.1 Charakterizace

4.1.1 Prášková rentgenová difrakce (PXRD)

Prášková rentgenová difrakce byla provedena na přístroji Europe 600 vyrobeného firmou GNR. Zdrojem rentgenového záření je Co lampa ($\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$) napájená zdrojem s proudem 15 mA a napětím 40 kV. Měření proběhlo v odrazovém módu, kdy byl vzorek umístěn na Si držák. Velikost krystalitů jsme určovali pomocí Sherrerovi rovnice (1). Rovnice popisuje vztah mezi velikostí krystalitu (D), šířky v polovině výšky difrakce (β), Braggovým úhlem (θ_B) a vlnovou délkou radiace (λ). Pro velikostní faktor (K) v této rovnici jsme určily hodnotu 0,94.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (1)$$

4.1.2 Optická emisní spektroskopie s indukčně vázanou plazmou (ICP-OES)

Elementární analýza vzorků se uskutečnila za pomoci iCAP 6500 Duo od firmy Thermo Scientific. Vzorky byly rozpuštěné v adekvátních rozpouštědlech, případně vytaveny.

4.1.3 Porosimetrie

Experimenty absorpce a desorpce N_2 byly provedeny při 77 K na porozimetru Quantachrome Autosorb-1MP. Před měřením byly vzorky odplyněny při 25 °C po dobu nejméně 24 h, kdy rychlost výstupního plynu byla nižší než 0,4 Pa/min. Vzorky při těchto teplotách měli veliký povrch. Dalším zvýšením teploty odplynování nad 100 °C, běžně aplikované na mikroporézní materiály, vede

k zhroucení pórů připravovaných materiálů a dramatickému snížení jejich specifického povrchu.

4.1.4 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Pro charakterizaci pomocí transmisní elektronové mikroskopie byl použit elektronový mikroskop Thermo Fischer Talos F200C s urychlujícím napětím 20kV vybaveného 4k CCD kamerou a HADDF detektorem. Mezoporézní oxid byl dispergován v ethanolu a 16 μ l této suspenze bylo nanášeno na měděnou síťku pokrytou fólií z kontinuálního uhlíku QuantiFoil R 200 2/2.

4.1.5 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie byla vykonána na přístrojích FEI Versa 3D SEM/FIB vybaveným kryo fází a transferovým stupněm. Další analýza byla provedena na přístroji Axia od firmy Thermo Fisher Scientific vybaveným vestavěným EDS detektorem a systémem Color SEM pro živý přenos EDS signálu přímo do zobrazení, což přináší unikátní rychlou elementární analýzu spolu s lokací signálu. Vzorky na tuto analýzu byly připraveny nanášením tenké vrstvy na hliníkový stub a následně pokoveny 10 nm vrstvou zlata pomocí plasmové naprašovačky od firmy Quorum.

4.1.6 Skenovací transmisní elektronová mikroskopie (STEM-EDS)

STEM-EDS analýza byla provedena na mikroskopu Titan od firmy FEI. Mikroskop pracuje s budícím napětím v rozmezích 60-300 V a je vybaven EDS detektorem SUPER-X spectrometr s 4x30mm² SDD detektory pracujícími při velmi malých úhlech rychlostí 100,000 spekter s⁻¹ a detektory světlého i tmavého pole. Vzorky pro tuto analýzu byly připraveny obdobně jako v případě TEM.

4.1.7 Infračervená spektroskopie (IR)

Měření bylo provedeno na jednopaprskovém FT spektrometru Bruker Tensor 27. Všechny měřené sloučeniny (pevné látky) byly měřeny v čistém stavu pomocí ATR nástavce s diamantovým krystalem. Výsledná spektra byla zpracována a vyhodnocena pomocí programu OPUS 7.2.

4.2 Použité chemikálie

Hexahydrát dusičnanu ceritého: $M_r = 434,22 \text{ g.mol}^{-1}$; CAS: 10294-41-4

Glycin: $M_r = 75,07 \text{ g.mol}^{-1}$; CAS: 56-50-6

Oxid křemičitý: skladové zásoby Ústavu chemie; koloidní roztok; 41,6 %

Hydroxid sodný: $M_r = 40,00 \text{ g.mol}^{-1}$; CAS: 1310-73-2

4.3 Příprava CeO_2

Pro přípravu mezoporézního oxidu ceritého jsme použily metodu spalovací syntéza koloidního roztoku, která byla podrobně popsána v článku od Alberta Voskanyana [4].

Nejdříve jsme, při každé reakci, rozpustili v 5 cm³ vody 2 g hexahydrátu dusičnanu ceritého a 0,4 g glycinu. Výchozí látky byly rozpuštěny ve 100 cm³ kádince, pomocí magnetické míchačky a ultrazvukové lázně. Následně jsme do některých vzorků přidali různé množství koloidního roztoku SiO₂. Množství koloidního roztoku SiO₂ ve vzorcích je znázorněno v **tabulce č. 2**. Všechny vzorky byly potom zahřáty na magnetické míchačce s ohřevem a s nastavenou teplotou na hodnotu 300 °C. Díky odpařování vody z roztoku vznikl mezi koloidy gel. Po chvíli se gel vznítil a mezi koloidy se vytvořili krystalické nanočástice CeO₂. Výsledný prášek jsme během několika minut schladili na pokojovou teplotu. Provedli jsme veškeré analýzy. V druhém kroku jsme odstraňovali templát. Vzorky jsme ponořili po dobu 50 h do 10 M NaOH při 80 °C. Pro získání mezoporézního CeO₂ jsme vzorky několikrát vymyli ve vodě a ethanolu a následně sušily při 120 °C.

Tabulka č. 2: Množství koloidního SiO₂ v jednotlivých vzorcích

Vzorek	SiO ₂ [mg]
VJ 05	0
VJ 06	20,2
VJ 07	222,2
VJ 08	500
VJ 09	2000

Reakce vzorku VJ 05, který neobsahoval SiO₂, proběhla během několika sekund a mohli jsme u ní vidět plamen, který byl doprovázen zvukovým efektem. Avšak s přidávajícím množstvím se reakce znatelně zpomalovala a vzorky pouze doutnali, ale doutnání bylo stále doprovázeno zvukovým efektem. V některých případech, například VJ 07, gel nevzplanul úplně a na okrajích zůstal gel i po reakci. Tento problém ovlivnil konečný výtěžek z této reakce. Výtěžky ze všech reakcí jsou rozepsány v **tabulce č.3**. Produkty jsme vážily před odstraněním templátu, proto si můžeme všimnout trendu, který stoupá s narůstajícím množstvím SiO₂.

Tabulka č. 3: Hmotnost výtěžků získaných při reakcích

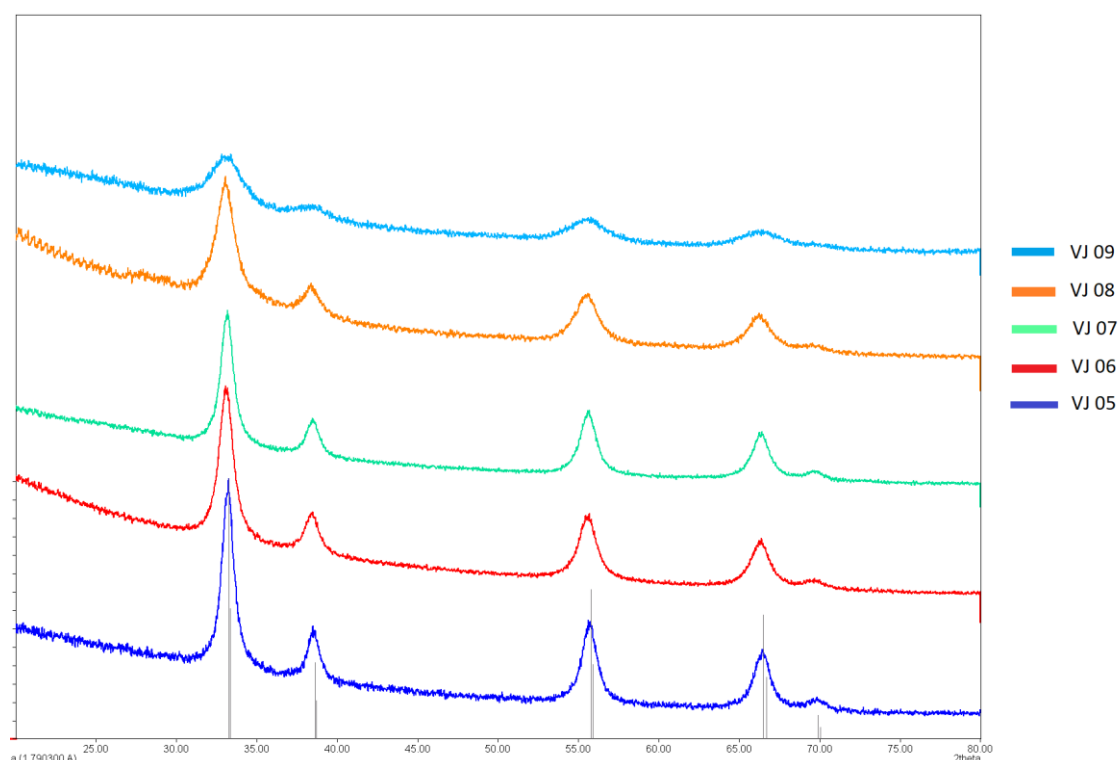
Vzorek	Konečný výtěžek [mg]
VJ 05	200
VJ 06	282
VJ 07	181
VJ 08	472
VJ 09	1361

5 Výsledky a diskuze

V této části se soustředím na představení a popis výsledků z chemicko-fyzikálních analýz, které jsou vypsány v **kapitole 4.1**. Pomocí těchto výsledků jsme schopni podrobně popsat produkty, jak z hlediska jejich složení, tak z hlediska jejich vlastností.

5.1 PXRD

Práškovou rentgenovou difrakcí byly analyzovány vzorky VJ 05-VJ 09. Na **obrázku č. 13** vidíme nad sebou všechny výsledky PXDR analýzy. Podle COD (krytalografická otevřená databáze) tyto difrakce náleží CeO_2 , který má v databázi číslo 96-434-3162. Díky stejnému tvaru všech křivek můžeme usoudit, že struktura oxidu ceričitého ve vzorcích VJ 06-VJ 09 nebyla templátem narušena.



Obrázek č. 13: Difraktometr vzorků VJ 05-VJ 09

Během měření velikosti krystalitů jsme si všimli zajímavého trendu. Průměrná koherentní velikost domén je nepřímo úměrná množství oxidu křemičitého. To znamená, že velikost krystalitů klesá se stoupajícím množstvím oxidu křemičitého ve vzorcích (**Tabulka č. 4**).

Tabulka č. 4: Průměrná koherentní velikost domén

Vzorky	Průměrná koherentní velikost domén [nm]
VJ 05	27,5
VJ 06	29,7
VJ 07	16,1
VJ 08	9,0
VJ 09	7,8

5.2 ICP-OES

Optická emisní spektroskopie s indukčně vázanou plazmou je velice efektivní metodou pro elementární analýzu vzorků. Při analýze jsme se zaměřili na procentuální zastoupení ceru a křemíku. V **Tabulce č. 5** jsou znázorněny výsledky elementární analýzy vzorků VJ 06-VJ 09, které byly měřeny před vymytím oxidu křemičitého i po jeho vymytí. Výsledky nám ukazují, že odstranění templátu proběhlo úspěšně a ve vzorcích se po vymytí nachází pouze minimální množství křemíku. Bohužel nízké množství ceru ve vzorcích VJ 06 a VJ 08 je pravděpodobně způsobeno vznikem nečistot a vedlejších produktů vzniklých při reakcích.

Tabulka č. 5: Výsledky elementární analýzy

Vzorek	Před vymytím		Po vymytí	
	Ce [%m/m]	Si [%m/m]	Ce [%m/m]	Si [%m/m]
VJ 06	38,44	0,14		
VJ 07	65,21	5,69	77,0	0,893
VJ 08	29,84	19,15	74,0	1,29
VJ 09	50,13	10,75	67,7	2,79

5.3 Porosimetrie

Porosimetrie slouží, jako velice užitečná metoda pro charakterizaci porézních materiálů. Při měření jsme se zaměřili především na měrný povrch a průměrnou velikost pórů. Měrný povrch byl měřen metodou BET (Brunauer-Emmett-Teller). Vzorky VJ 06-VJ 09 byly měřeny dvakrát, a to jak před, tak i po vyjmutí templátu. V **tabulce č. 6** si můžeme všimnout trendu u měrného povrchu, který stoupá se stoupajícím množstvím SiO_2 . Měrný povrch ve všech případech rapidně vzrostl po vymytí oxidu křemičitého. Je to jasný důkaz toho, že tato látka skutečně splnila svou funkci tvrdého templátu. Spočítal jsem také kolikrát měrný povrch vzrostl oproti své původní hodnotě. Z tohoto údaje jasně vyplývá, že se povrch ve všech případech prakticky zdvojnásobil, až na vzorek VJ 06, který svůj povrch po vymytí dokonce zčtyřnásobil. Mohlo by to poukazovat na nestandardní průběh reakce, například vznik pórů, které nebyly původně přístupné a až po vymytí se zpřístupnily, ale také to může ukazovat, že role oxidu křemičitého jako tvrdého templátu, se nejvýrazněji projeví v malých koncentracích. **Tabulka č. 7** shrnuje průměrnou velikost pórů před a po vymytí. Tato hodnota byla získána z plynové porosimetrie metodou BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Z naměřených hodnot jasně vyplývá, že velikost pórů všech vzorků ihned po reakci byla prakticky totožná (3 nm), jedná se tedy o mikro až mezopóry. Po vymytí se velikost pórů příliš nezměnila u vzorků VJ 07 a VJ 09, naopak u vzorků VJ 06 a VJ 08 vzrostla několikanásobně. Tato prudká změna zřejmě svědčí o nehomogenitě výchozí směsi a pravděpodobně tvorbě agregátů oxidu křemičitého v původním roztoku.

Tabulka č. 6: porovnání měrného povrchu vzorků

Vzorek	Měrný povrch [m ² /g]		
	Před vymytím	Po vymytí	Násobek vzrůstu
VJ 05	18,7		
VJ 06	15,9	68,6	4,3
VJ 07	44,4	63,1	1,4
VJ 08	53,6	103,7	1,9
VJ 09	91,8	161	1,8

Tabulka č. 7: Průměrná velikost pórů všech vzorků

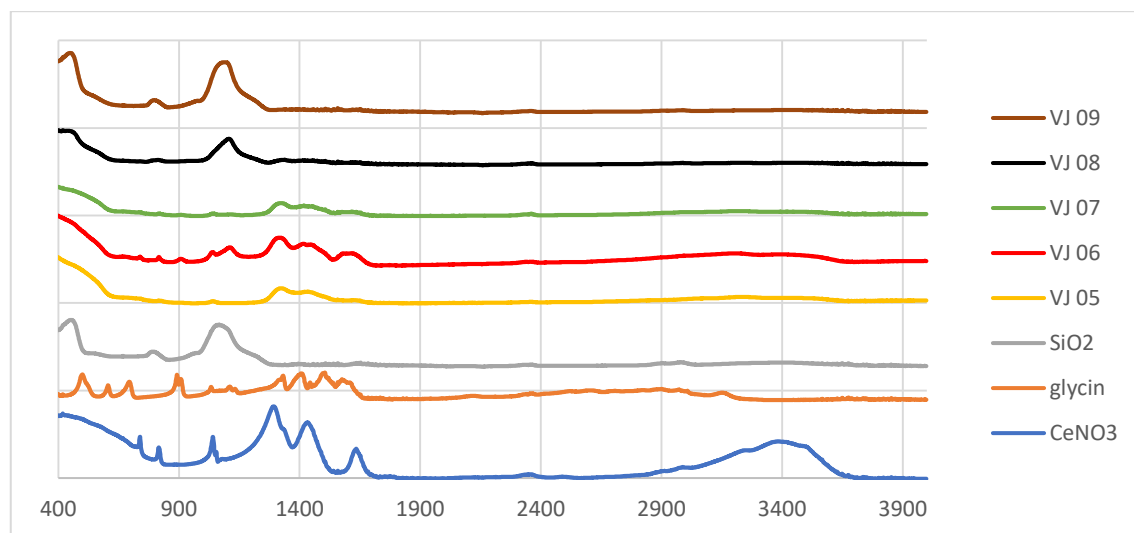
Vzorek	Průměrná velikost pórů [nm]	
	Před vymytím	Po vymytí
VJ 05	3,5	
VJ 06	3,1	29,7
VJ 07	3,0	3,3
VJ 08	3,0	13,1
VJ 09	3,7	3,0

5.4 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie slouží k lepšímu pochopení chemické podstaty nanočástic. Všechny výsledky ze spektroskopie jsou zaznamenány v **obrázku č. 14**.

Na spektru $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ se vyskytuje široké pásmo způsobené valenčními vibracemi O-H skupiny a N-H skupiny. O-H a N-H deformační (stříhové) módy se objevují při 1625 cm^{-1} . Při $1515\text{-}1480 \text{ cm}^{-1}$ a $1350\text{-}1280 \text{ cm}^{-1}$ můžeme pozorovat vibrační pásy charakteristické pro NO_3^- skupinu. Při hodnotách menších než 630 cm^{-1} spektrum zaznamenalo vysokou intenzitu, která je přisuzována vibraci Ce-O [71]. Tuto vibraci lze vidět ve spektru každého vzorku.

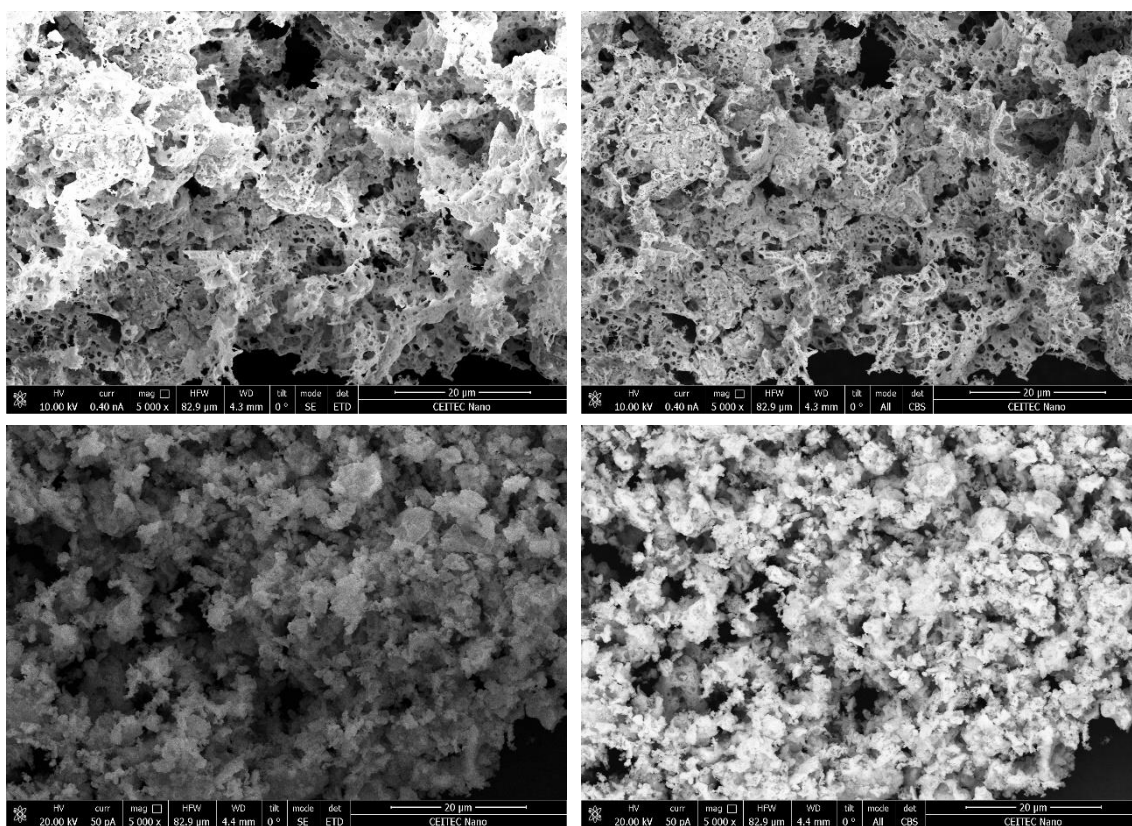
I přes to, že vzorky VJ 06-VJ 09 byly naměřeny touto metodou až po odstranění SiO_2 , stále si můžeme všimnout valenčních vibrací, které jsou přítomny i v SiO_2 , při hodnotách 800 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} . Tento fakt je v souladu s elementární analýzou, která malé množství SiO_2 prokázala. Při pohledu na spektra vzorků bych taky upozornil na to, že se v žádném úseku neshodují se spektrem glycinu. To znamená, že produkty neobsahují žádné zbytky po glycinu, zatímco obsahují zbytky po $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a SiO_2 .



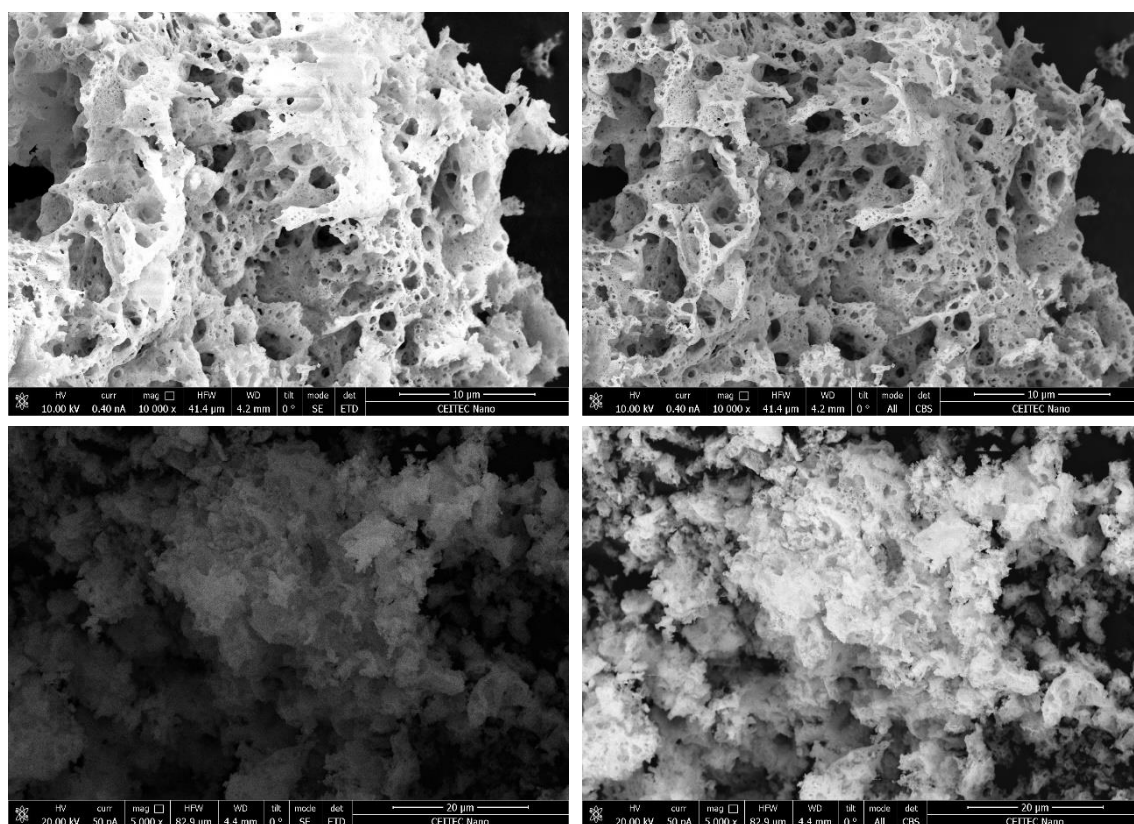
Obrázek č. 14: Grafické znázornění infračervených spekter výchozích látek a produktů

5.5 SEM

Skenovací elektronovou mikroskopií byly snímány vzorky VJ 05-VJ 09 a to jak pomocí sekundárních elektronů, tak i zpětně odražených elektronů (**Obrázky č. 15-16**). Vzorky VJ 06-VJ 09 jsme snímali před vymytím templátu i po vymytí. Důvodem této metody je porovnání struktury vzorků s templátem a bez templátu.



Obrázek č. 15: SEM snímky vzorku VJ 07, snímky nahoře: vzorek před vyjmutím templátu, dole: po vyjmutí templátu, snímky vlevo: vzniklé pomocí sekundárních elektronů, vpravo: snímky vzniklé zpětně odraženými mikroskopy

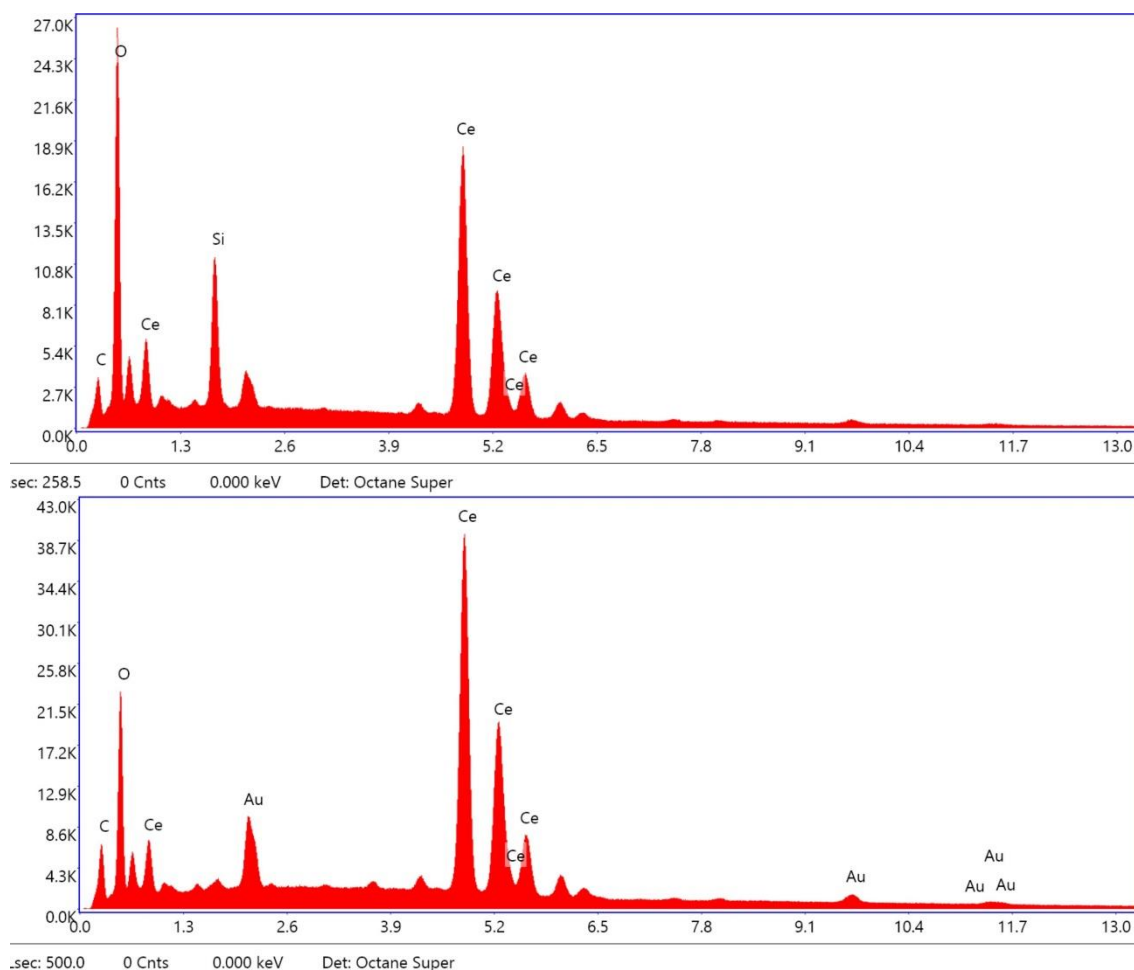


Obrázek č. 16: SEM snímky vzorku VJ 08, snímky nahoře: vzorek před vyjmutím templátu, dole: po vyjmutí templátu, snímky vlevo: vzniklé pomocí sekundárních elektronů, vpravo: snímky vzniklé zpětně odraženými mikroskopy

5.5.1 SEM-EDS

SEM-EDS analýza byla provedena u vzorku VJ 06. Na **obrázku č. 17** vidíme elementární analýzu vzorku před odstranění templátu (nahore) a elementární analýzu po vymytí templátu (dole). Tyto dva grafy nám tak jako výsledky z ICP-OES potvrzují, že templát byl úspěšně vymyt. V analýze po vymytí templátu se taky nachází zlato, což je způsobeno pokovováním vzorku 10 nm zlata po lepší vodivost

vzorku. V **tabulce č. 8** nalezneme, kolik procent hmotnosti a molárního množství zabírá každý prvek ve vzorku. Tato tabulka vychází z grafů v **obrázku č. 17**.



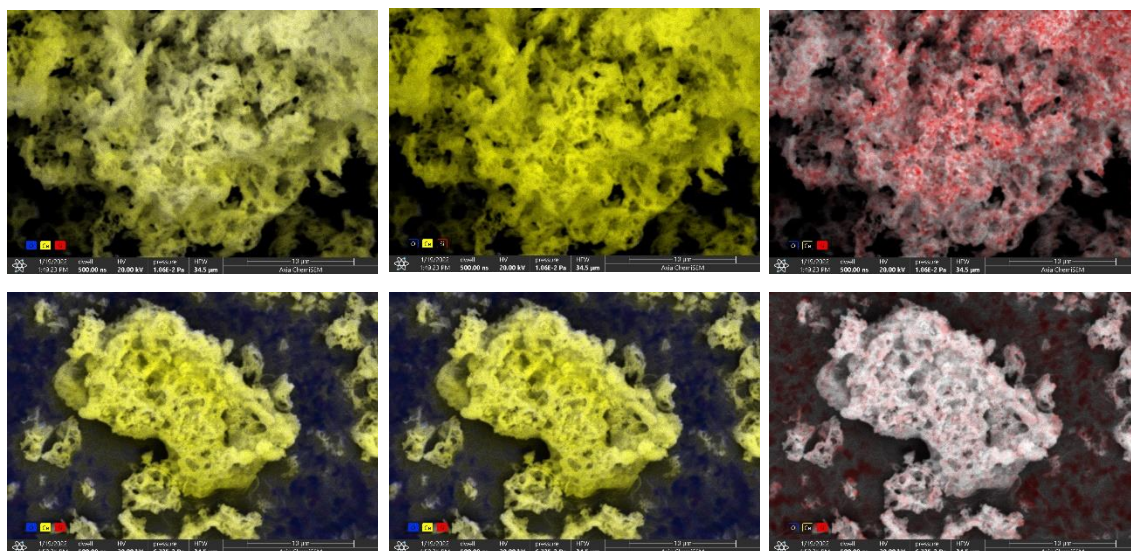
Obrázek č. 17: Grafické znázornění elementární analýzy vzorku VJ 06 před a po odstranění templátu

Tabulka č. 8: EDS analýzy vzorku VJ 06

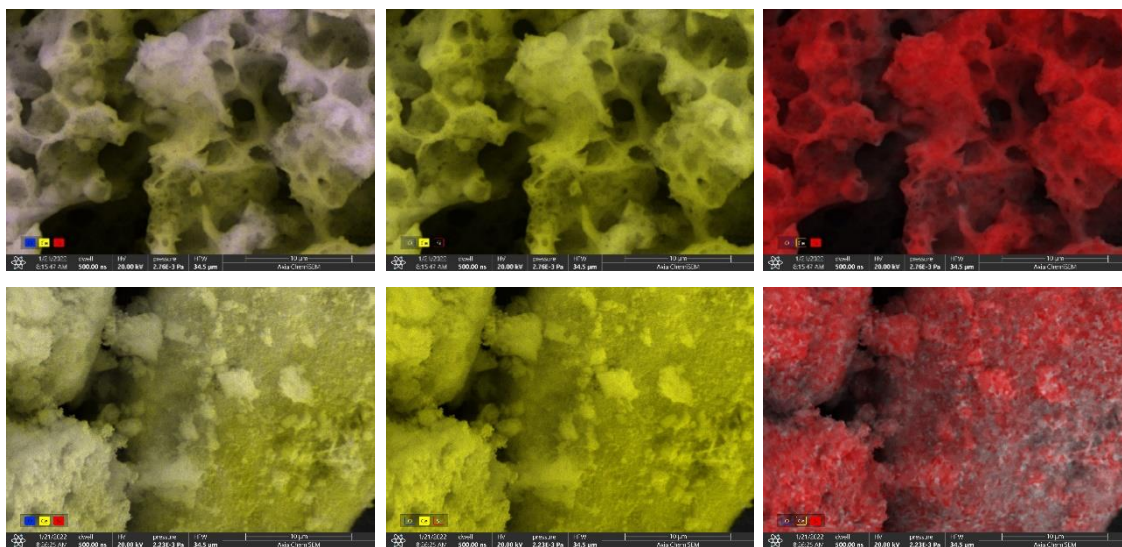
Vzorek	Hmotnost [%]		Molární množství [%]	
	Před vymytím	Po vymytí	Před vymytím	Po vymytí
Uhlík	11,10	9,92	27,01	34,14
Kyslík	29,68	17,16	54,22	44,34
Křemík	7,71	0	418,18	0
Cer	51,51	72,92	936,43	21,51

5.5.2 ChemiSEM

Systém ChemiSEM nám umožňuje vyfotit SEM snímky a současně fotku překrýt lokalizací zvolených prvků. Jedná se tedy o další metodu, u které si můžeme ověřit, jestli byl templát ze vzorků odstraněn. Snímky ChemiSEM byly pořízeny u vzorků VJ 06-VJ 09 a to před vymytí i po vymytí templátu. Na **obrázcích č. 18-19** se nachází sada snímků. Vrchní řada snímků náleží vzorku před vymytím templátu, zatímco spodní vzorku po vymytí. Snímky vlevo jsou mapy znázorňující rozložení ceru, křemíku a kyslíku. Na snímcích uprostřed je vyznačen pouze cer a na snímcích vpravo můžeme vidět pouze křemík.



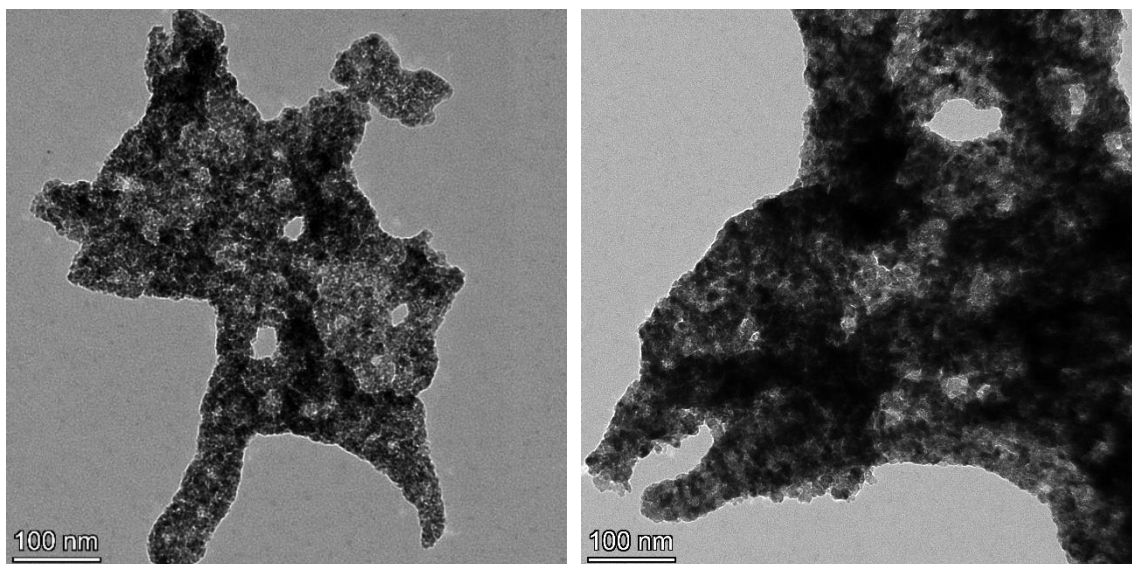
Obrázek č. 18: ChemiSEM snímky vzorku VJ 06



Obrázek č. 19: ChemiSEM snímky vzorku VJ 09

5.6 TEM

Snímky transmisní elektronové mikroskopie byli pořízeni pouze u vzorku VJ 05. Na obrázcích (Obrázek č. 20) vzorku VJ 05 můžeme vidět jednotlivá zrna vzorku, zvláště na okrajích.

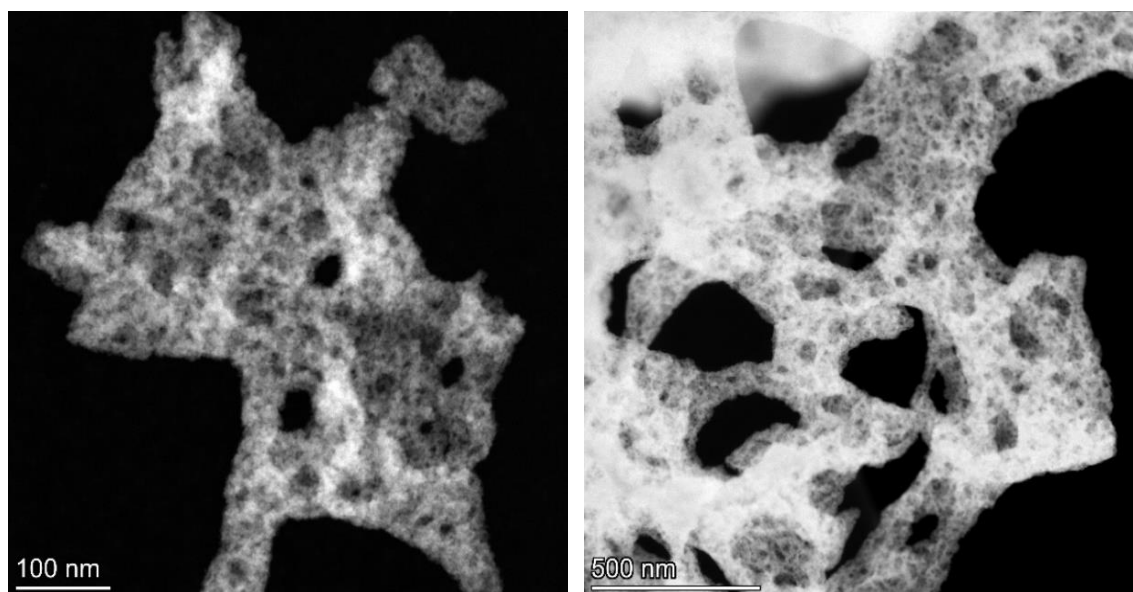


Obrázek č. 20: TEM snímky vzorku VJ 05

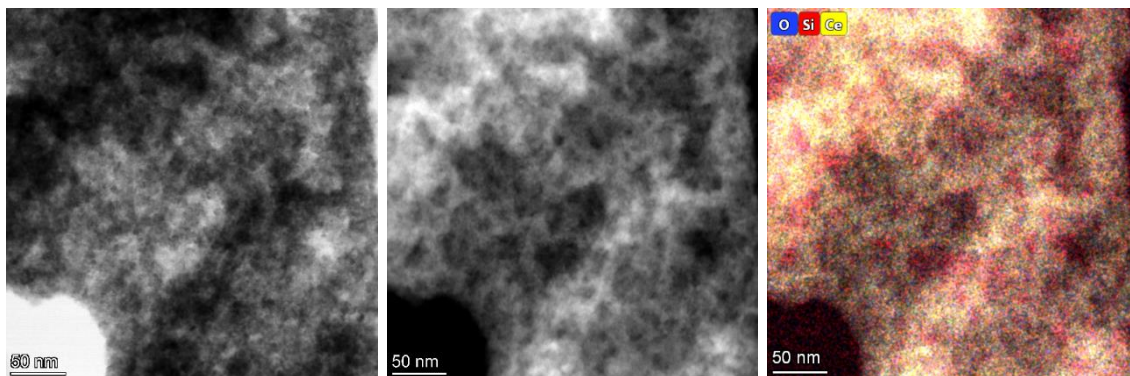
5.7 STEM-EDS

Skenovací transmisní elektronovou mikroskopií byly pořízeny snímky vzorků VJ 05 a VJ 07 (**Obrázky č. 21-22**). Snímky jsme získali pomocí HAADF detektoru. Na obrázcích si můžeme všimnout světlejších míst, které značí přítomnost ceru.

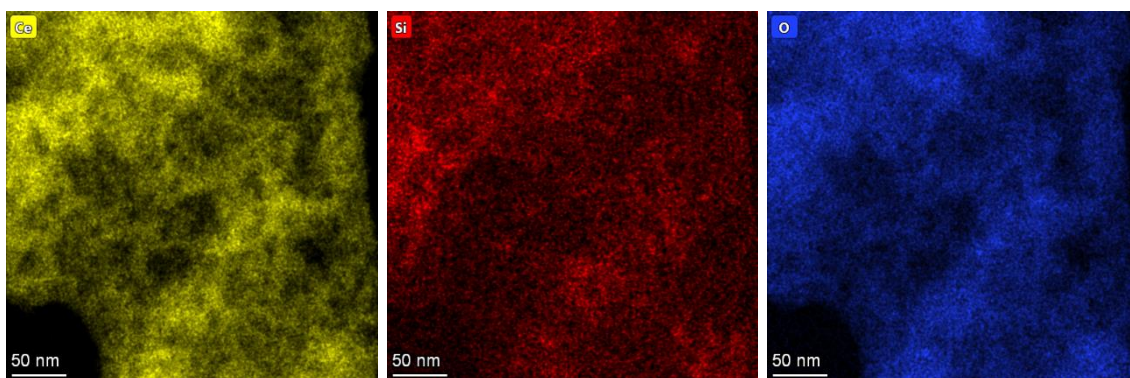
Metodou STEM-EDS jsme pořídili snímky vzorku VJ 07 (**Obrázky č. 22-23**), ve kterých jsme mapovali cer, křemík a kyslík. Snímky byli pořízeny před vymytím templátu. Všechny snímky znázorňující zastoupení prvků byly pořízeny pomocí HAADF detektoru.



Obrázek č. 21: STEM snímky vzorku VJ 05 pomocí HAADF detektoru



Obrázek č. 22: vlevo – STEM snímek vzorku VJ 07, uprostřed - STEM snímek vzorku VJ 07 pomocí HAADF detektoru, vpravo – STEM-EDS snímek znázorňující cer, křemík a kyslík ve vzorku VJ 07



Obrázek č. 23: STEM-EDS snímky vzorku 07, vlevo – snímek znázorňující uspořádání ceru, uprostřed - snímek znázorňující uspořádání křemíku, vpravo - snímek znázorňující uspořádání kyslíku

6 Závěr

V této práci jsem se zaměřil na přípravu oxidu ceričitého s využitím spalovací techniky a tvrdého templátování. Spalovací technika byla prokázána, jako časově, energeticky a finančně úsporná metoda pro přípravu nanomateriálů. Metodu tvrdého templátování jsme použili, abychom mohli ovlivnit výslednou porozitu získaného materiálu. Jako templát jsme využily koloidní roztok oxidu křemičitého, kterého jsme do reakcí přidávali různé množství.

Díky výsledkům z plynové porozimetrie můžeme s jistotou usoudit, že se nám podařilo připravit mezoporézní materiál s vysokým měrným povrchem, který jsme navíc mohli ovlivňovat přidáváním koloidního oxidu křemičitého. Díky metodě PXRD jsme byly schopní identifikovat krystalickou modifikaci získaného produktu, a navíc určit i velikost jejich zrn, potažmo analyzovat vliv templátu na tuto velikost.

Úspěšné odstranění templátu jsme si ověřily metodami ICP-OES, SEM-EDS a infračervené spektroskopie. Všechny tyto metody potvrzují vymytí templátu, kterého zbylo ve vzorcích minimální množství. Pomocí pokročilých metod, jako je ChemiSEM a STEM-EDS jsme byly rovněž schopni lokalizovat SiO_2 v matici CeO_2 . Snímky TEM a SEM nám umožnily dokonale charakterizovat topografii vzorků, znázornit jejich pórovitost, uspořádání materiálu v prostoru a rozdíl ve struktuře před a po vymytí templátu.

Díky infračervené spektroskopii jsme mohli mezi sebou porovnávat chemické podstaty jednotlivých vzorků. Zjistily jsme, že vzorky obsahují zbytky z některých prekurzorů, především NO_3^- skupinu a SiO_2 .

Při zpracování této práce jsme si taky všimli, že množství templátu v prekurzoru ovlivňuje i samotný průběh reakce. Při větším množství templátu probíhá spalování i několik minut a není zde přítomen plamen.

Použité zdroje

1. DEGANELLO, Francesca a Avesh Kumar TYAGI. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* [online]. 2018, **64**(2), 23-61 [cit. 2022-01-04]. ISSN 09608974. Dostupné z: doi:10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001
2. LI, Wei, Zhangxiong WU, Jinxiu WANG, Ahmed A. ELZATAHRY a Dongyuan ZHAO. A Perspective on Mesoporous TiO₂ Materials. *Chemistry of Materials* [online]. 2014, **26**(1), 287-298 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm4014859
3. WEN, Wei a Jin-Ming WU. Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability. *RSC Adv* [online]. 2014, **4**(101), 58090-58100 [cit. 2022-01-25]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA10145F
4. VOSKANYAN, Albert A., Kwong-Yu CHAN a Chi-Ying Vanessa LI. Colloidal Solution Combustion Synthesis: Toward Mass Production of a Crystalline Uniform Mesoporous CeO₂ Catalyst with Tunable Porosity. *Chemistry of Materials* [online]. 2016, **28**(8), 2768-2775 [cit. 2022-01-04]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.6b00505
5. PATIL, Kashinath C., S.T. ARUNA a Tanu MIMANI. Combustion synthesis: an update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. 2002, **6**(6), 507-512 [cit. 2021-12-22]. ISSN 13590286. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-0286(02)00123-7
6. REDDY, Benjaram M., Gunugunuri K. REDDY, Ibram GANESH a Jose M. F. FERREIRA. Single step synthesis of nanosized CeO₂-MxOy mixed oxides (MxOy = SiO₂, TiO₂, ZrO₂, and Al₂O₃) by microwave induced solution combustion synthesis: characterization and CO oxidation. *Journal of Materials Science* [online]. 2009, **44**(11), 2743-2751 [cit. 2021-12-22]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-009-3358-2
7. MERZHANOV, A.G. a A.E. AVERSON. The present state of the thermal ignition theory: An invited review. *Combustion and Flame* [online]. 1971, **16**(1), 89-124 [cit. 2022-01-04]. ISSN 00102180. Dostupné z: doi:10.1016/S0010-2180(71)80015-9
8. BOOTH, F. The theory of self-propagating exothermic reactions in solid systems. *Transactions of the Faraday Society* [online]. 1953, **49** [cit. 2022-01-04]. ISSN 0014-7672. Dostupné z: doi:10.1039/tf9534900272
9. WALTON, J. D. a N. E. POULOS. Cermets From Thermite Reactions. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1959, **42**(1), 40-49 [cit. 2022-01-04]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1959.tb09140.x
10. HARDT, A.P. a P.V. PHUNG. Propagation of gasless reactions in solids—I. Analytical study of exothermic intermetallic reaction rates. *Combustion and Flame* [online]. 1973, **21**(1), 77-89 [cit. 2022-01-04]. ISSN 00102180. Dostupné z: doi:10.1016/0010-2180(73)90009-6

11. MUNIR, Zuhair A. a Umberto ANSELMI-TAMBURINI. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion. *Materials Science Reports* [online]. 1989, **3**(7-8), 277-365 [cit. 2022-01-04]. ISSN 09202307. Dostupné z: doi:10.1016/0920-2307(89)90001-7
12. MERZHANOV, Alexander G. Materials from controlled exothermic reactions. *Advanced Materials* [online]. 1990, **2**(12), 570-572 [cit. 2022-01-04]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.19900021202
13. MERZHANOV, A. G. Solid Flames: Discoveries, Concepts, and Horizons of Cognition. *Combustion Science and Technology* [online]. 1994, **98**(4-6), 307-336 [cit. 2022-01-04]. ISSN 0010-2202. Dostupné z: doi:10.1080/00102209408935417
14. HOLT, J B a S D DUNMEAD. Self-Heating Synthesis of Materials. *Annual Review of Materials Science* [online]. 1991, **21**(1), 305-334 [cit. 2022-01-04]. ISSN 0084-6600. Dostupné z: doi:10.1146/annurev.ms.21.080191.001513
15. RICE, Steven F. a M. FRANCES FOLTZ. Very high pressure combustion: Reaction propagation rates of nitromethane within a diamond anvil cell. *Combustion and Flame* [online]. 1991, **87**(2), 109-122 [cit. 2022-01-04]. ISSN 00102180. Dostupné z: doi:10.1016/0010-2180(91)90161-4
16. VARMA, Arvind a Jean-Pascal LEBRAT. Combustion synthesis of advanced materials. *Chemical Engineering Science* [online]. 1992, **47**(9-11), 2179-2194 [cit. 2022-01-04]. ISSN 00092509. Dostupné z: doi:10.1016/0009-2509(92)87034-N
17. MOORE, John J. a H.J. FENG. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. *Progress in Materials Science* [online]. 1995, **39**(4-5), 243-273 [cit. 2022-01-04]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/0079-6425(94)00011-5
18. VARMA, Arvind, Alexander S. ROGACHEV, Alexander S. MUKASYAN a Stephen HWANG. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications. *Advances in Chemical Engineering Volume 24* [online]. Elsevier, 1998, 1998, s. 79-226 [cit. 2021-12-22]. Advances in Chemical Engineering. ISBN 9780120085248. Dostupné z: doi:10.1016/S0065-2377(08)60093-9
19. PATIL, K. C., M. S. HEGDE, Tanu RATTAN a S. T. ARUNA. *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials - Combustion Synthesis, Properties and Applications* [online]. World Scientific Publishing Co. Pte., 2008 [cit. 2021-12-22]. ISBN 9789812793157. Dostupné z: doi:10.1142/9789812793157
20. REDDY, Gunugunuri K., Gode THRIMURTHULU a Benjaram M. REDDY. A Rapid Microwave-Induced Solution Combustion Synthesis of Ceria-Based Mixed Oxides for Catalytic Applications. *Catalysis Surveys from Asia* [online]. 2009, **13**(4), 237-255 [cit. 2021-12-22]. ISSN 1571-1013. Dostupné z: doi:10.1007/s10563-009-9081-9
21. ARUNA, Singanahally T. a Alexander S. MUKASYAN. Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. 2008, **12**(3-4), 44-50 [cit. 2021-12-22]. ISSN 13590286. Dostupné z: doi:10.1016/j.cossms.2008.12.002
22. Bernard, F. and Gaffet, E., Mechanical alloying in the SHS research, *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, (2001): 109–131 [cit. 2021-12-22].

23. University of Houston. Carbon Combustion Synthesis of oxides. Karen S. Martirosyan, Dan Luss. United States. US 7,897,135 B2. (2011-03-01) [cit. 2021-12-22].
24. ANSELMI-TAMBURINI, Umberto, Marco ARIMONDI, Filippo MAGLIA, Giorgio SPINOLO a Zuhair A. MUNIR. Nickel/Yttria-Stabilized Zirconia Cermets from Combustion Synthesis: Effect of Process Parameters on Product Microstructure. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1998, **81**(7), 1765-1772 [cit. 2022-01-25]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02546.x
25. MAGLIA, F., U. ANSELMI-TAMBURINI, N. BERTOLINO, C. MILANESE a Z. A. MUNIR. Synthesis of Cr–Si intermetallic compounds by field-activated combustion synthesis. *Journal of Materials Research* [online]. 2000, **15**(5), 1098-1109 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/JMR.2000.0157
26. GEDEVANISHVILI, S. a Z.A. MUNIR. The synthesis of TiB₂–TiAl₃ composites by field-activated combustion. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 1998, **246**(1-2), 81-85 [cit. 2022-01-25]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5093(97)00736-3
27. AGUAS, Marco D., Louise AFFLECK, Ivan P. PARKIN, et al. The effect of large magnetic fields on solid state combustion reactions: novel microstructure, lattice contraction and reduced coercivity in barium hexaferrite. *Journal of Materials Chemistry* [online]. **10**(2), 235-237 [cit. 2022-01-25]. ISSN 09599428. Dostupné z: doi:10.1039/a909062b
28. LAU, Cheryl, Alexander MUKASYAN, Aleksey PELEKH a Arvind VARMA. Mechanistic studies in combustion synthesis of NiAl–TiB₂ composites: Effects of gravity. *Journal of Materials Research* [online]. 2001, **16**(6), 1614-1625 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/JMR.2001.0224
29. VARMA, Arvind, Alexander S. MUKASYAN, Alexander S. ROGACHEV a Khachatur V. MANUKYAN. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *Chemical Reviews* [online]. 2016, **116**(23), 14493-14586 [cit. 2021-12-22]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.6b00279
30. PATIL, K. Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. **2**(2), 158-165 [cit. 2022-01-25]. ISSN 13590286. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-0286(97)80060-5
31. Varma, Arvind. "Form from Fire." *Scientific American*, vol. 283, no. 2, Scientific American, a division of Nature America, Inc., 2000, pp. 58–61 [cit. 2022-01-04], <http://www.jstor.org/stable/26058827>
32. HUCZKO, Andrzej, Magdalena KURCZ, Piotr BARANOWSKI, et al. Fast combustion synthesis and characterization of YAG: Ce³⁺ garnet nanopowders. *Physica status solidi (b)* [online]. 2013, **250**(12), 2702-2708 [cit. 2022-01-04]. ISSN 03701972. Dostupné z: doi:10.1002/pssb.201300066
33. REN, Yu, Zhen MA a Peter G. BRUCE. Ordered mesoporous metal oxides: synthesis and applications. *Chemical Society Reviews* [online]. 2012, **41**(14) [cit. 2022-01-25]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/c2cs35086f

34. HUA, Zhenghe, Zongwei CAO, Yu DENG, Yuwen JIANG a Shaoguang YANG. Sol–gel autocombustion synthesis of Co–Ni alloy powder. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2011, **126**(3), 542-545 [cit. 2022-01-25]. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2011.01.033
35. SCHÜTH, Ferdi. Endo- and Exotemplating to Create High-Surface-Area Inorganic Materials. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2003, **42**(31), 3604-3622 [cit. 2022-01-25]. ISSN 1433-7851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.200300593
36. PAL, Nabanita a Asim BHAUMIK. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2013, **189-190**, 21-41 [cit. 2022-01-25]. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2012.12.002
37. DENG, Xiaohui, Kun CHEN a Harun TÜYSÜZ. Protocol for the Nanocasting Method: Preparation of Ordered Mesoporous Metal Oxides. *Chemistry of Materials* [online]. 2017, **29**(1), 40-52 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.6b02645
38. BRINKER, C. Jeffrey, Yunfeng LU, Alan SELLINGER a Hongyou FAN. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Advanced Materials* [online]. 1999, **11**(7), 579-585 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199905)11:7<579::AID-ADMA579>3.0.CO;2-R
39. PETKOVICH, Nicholas D. a Andreas STEIN. Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating. *Chem. Soc. Rev* [online]. 2013, **42**(9), 3721-3739 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C2CS35308C
40. Raman, N. K.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. *Chem. Matter.* 1996, **8**, 1682–1701 [cit. 2022-01-25] Dostupné z: doi.org/10.1021/cm960138+
41. ATTARD, George S., Joanna C. GLYDE a Christine G. GÖLTNER. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. *Nature* [online]. 1995, **378**(6555), 366-368 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/378366a0
42. SOLER-ILLIA, Galo J. A. A. a Omar AZZARONI. Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks. *Chemical Society Reviews* [online]. 2011, **40**(2) [cit. 2022-01-25]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/c0cs00208a
43. FAN, Jie, Shannon W. BOETTCHER, Chia-Kuang TSUNG, Qihui SHI, Martin SCHIERHORN a Galen D. STUCKY. Field-Directed and Confined Molecular Assembly of Mesoporous Materials: Basic Principles and New Opportunities. *Chemistry of Materials* [online]. 2008, **20**(3), 909-921 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm702328k
44. GU, Dong a Ferdi SCHÜTH. Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides. *Chem. Soc. Rev* [online]. 2014, **43**(1), 313-344 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C3CS60155B

45. RYOO, Ryong, Sang Hoon JOO a Shinae JUN. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 1999, **103**(37), 7743-7746 [cit. 2022-01-25]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp991673a
46. LEE, Jinwoo, Songhun YOON, Taeghwan HYEON, Seung M. OH a Ki Bum KIM. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors. *Chemical Communications* [online]. (21), 2177-2178 [cit. 2022-01-25]. ISSN 13597345. Dostupné z: doi:10.1039/a906872d
47. YAMAUCHI, Yusuke a Kazuyuki KURODA. Rational Design of Mesoporous Metals and Related Nanomaterials by a Soft-Template Approach. *Chemistry – An Asian Journal* [online]. 2008, **3**(4), 664-676 [cit. 2022-01-25]. ISSN 18614728. Dostupné z: doi:10.1002/asia.200700350
48. HOLLAND, Brian T., Christopher F. BLANFORD a Andreas STEIN. Synthesis of Macroporous Minerals with Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spheroidal Voids. *Science* [online]. 1998, **281**(5376), 538-540 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.281.5376.538
49. CROSSLAND, Edward J. W., Nakita NOEL, Varun SIVARAM, Tomas LEIJTENS, Jack A. ALEXANDER-WEBBER a Henry J. SNAITH. Mesoporous TiO₂ single crystals delivering enhanced mobility and optoelectronic device performance. *Nature* [online]. 2013, **495**(7440), 215-219 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/nature11936
50. TURNER, M. E., T. J. TRENTLER a V. L. COLVIN. Thin Films of Macroporous Metal Oxides. *Advanced Materials* [online]. 2001, **13**(3), 180-183 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/1521-4095(200102)13:3<180::AID-ADMA180>3.0.CO;2-Y
51. MCCOMB, David W., Belinda M. TREBLE, Claire J. SMITH, Richard M. DE LA RUE a Nigel P. JOHNSON. Synthesis and characterisation of photonic crystals. *Journal of Materials Chemistry* [online]. **11**(1), 142-148 [cit. 2022-01-25]. ISSN 09599428. Dostupné z: doi:10.1039/b003191g
52. HOLLAND, Brian T., Christopher F. BLANFORD, Thang DO a Andreas STEIN. Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites. *Chemistry of Materials* [online]. 1999, **11**(3), 795-805 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm980666g
53. BLANFORD, C.F., T.N. DO, B.T. HOLLAND a A. STEIN. Synthesis Of Highly Ordered Macroporous Minerals: Extension of the Synthetic Method to Other Metal Oxides and Organic-Inorganic Composites. *MRS Proceedings* [online]. 1998, **549** [cit. 2022-01-25]. ISSN 0272-9172. Dostupné z: doi:10.1557/PROC-549-61
54. LIU, Ao, Huihui ZHU, Zidong GUO, You MENG, Guoxia LIU, Elvira FORTUNATO, Rodrigo MARTINS a Fukai SHAN. Solution Combustion Synthesis: Low-Temperature Processing for p-Type Cu. *Advanced Materials* [online]. 2017, **29**(34) [cit. 2022-01-25]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201701599

55. WANG, Binghao, Li ZENG, Wei HUANG, et al. Carbohydrate-Assisted Combustion Synthesis To Realize High-Performance Oxide Transistors. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2016, **138**(22), 7067-7074 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.6b02309
56. COCHRAN, Elizabeth A., Deok-Hie PARK, Matthew G. KAST, et al. Role of Combustion Chemistry in Low-Temperature Deposition of Metal Oxide Thin Films from Solution. *Chemistry of Materials* [online]. 2017, **29**(21), 9480-9488 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.7b03618
57. BRANQUINHO, Rita, Ana SANTA, Emanuel CARLOS, Daniela SALGUEIRO, Pedro BARQUINHA, Rodrigo MARTINS a Elvira FORTUNATO. Solution Combustion Synthesis: Applications in Oxide Electronics. KYPRIANIDIS, Konstantinos G. a Jan SKVARIL, ed. *Developments in Combustion Technology* [online]. InTech, 2016, 2016-10-05 [cit. 2022-01-25]. ISBN 978-953-51-2668-3. Dostupné z: doi:10.5772/64761
58. YANG, Tao a Dingguo XIA. Self-combustion synthesis and oxygen storage properties of mesoporous gadolinia-doped ceria nanotubes. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2010, **123**(2-3), 816-820 [cit. 2022-01-25]. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2010.05.066
59. SMÅTT, Jan-Henrik, Claudia WEIDENTHALER, Jarl B. ROSENHOLM a Mika LINDÉN. Hierarchically Porous Metal Oxide Monoliths Prepared by the Nanocasting Route. *Chemistry of Materials* [online]. 2006, **18**(6), 1443-1450 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm051880p
60. ZHU, Kake, Bin YUE, Wuzong ZHOU a Heyong HE. Preparation of three-dimensional chromium oxide porous single crystals templated by SBA-15. *Chemical Communications* [online]. (1), 98-99 [cit. 2022-01-25]. ISSN 13597345. Dostupné z: doi:10.1039/b210065g
61. YANG, Haifeng, Qihui SHI, Bozhi TIAN, et al. One-Step Nanocasting Synthesis of Highly Ordered Single Crystalline Indium Oxide Nanowire Arrays from Mesostructured Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2003, **125**(16), 4724-4725 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja034005i
62. LAHA, S. C. a R. RYOO. Synthesis of thermally stable mesoporous cerium oxide with nanocrystalline frameworks using mesoporous silica templates. *Chem. Commun* [online]. 2003, (17), 2138-2139 [cit. 2022-01-25]. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/B305524H
63. TIAN, B., X. LIU, H. YANG, S. XIE, C. YU, B. TU a D. ZHAO. General Synthesis of Ordered Crystallized Metal Oxide Nanoarrays Replicated by Microwave-Digested Mesoporous Silica. *Advanced Materials* [online]. 2003, **15**(16), 1370-1374 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200305211
64. VOSKANYAN, Albert A. a Kwong Yu CHAN. Kilogram-scale fabrication of 3D CeO₂ active catalytic support with tailored 12 nm spherical mesopores via colloidal solution combustion synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2019, **286**, 182-186 [cit. 2022-01-25]. ISSN 13871811. Dostupné z: doi:10.1016/j.micromeso.2019.04.015

-
65. KUTCHKO, B a A KIM. Fly ash characterization by SEM–EDS. *Fuel* [online]. **85**(17-18), 2537-2544 [cit. 2022-01-29]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2006.05.016
 66. AHARINEJAD, S. H. a A. LAMETSCHWANDTNER. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy. AHARINEJAD, S. H. a A. LAMETSCHWANDTNER. *Microvascular Corrosion Casting in Scanning Electron Microscopy* [online]. Vienna: Springer Vienna, 1992, s. 44-51 [cit. 2022-01-29]. ISBN 978-3-7091-9232-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-7091-9230-6_3
 67. NEWBURY, Dale E. a Nicholas W. M. RITCHIE. Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative?. *Scanning* [online]. **35**(3), 141-168 [cit. 2022-01-29]. ISSN 01610457. Dostupné z: doi:10.1002/sca.21041
 68. Wikipedia contributors. (2021, December 9). Transmission electron microscopy. In *Wikipedia, The Free Encyclopedia*. Retrieved 21:31, February 2, 2022, from https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Transmission_electron_microscopy&oldid=1059479084
 69. LUGG, N.R., G. KOTHLEITNER, N. SHIBATA a Y. IKUHARA. On the quantitiveness of EDS STEM. *Ultramicroscopy* [online]. **151**, 150-159 [cit. 2022-01-29]. ISSN 03043991. Dostupné z: doi:10.1016/j.ultramic.2014.11.029
 70. Wikipedia contributors. (2020, December 29). Annular dark-field imaging. In *Wikipedia, The Free Encyclopedia*. Retrieved 16:38, January 28, 2022, from https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Annular_dark-field_imaging&oldid=997011486
 71. Diaconeasa, Zorita & Barbu-Tudoran, Lucian & Coman, Cristina & Leopold, Loredana & Mesaros, Amalia & Pop, Oana Lelia & Rugină, Dumitrita & Stefan, Razvan & Tăbăran, F. & Tripon, Septimiu & Socaciu, Carmen. (2015). Cerium Oxide Nanoparticles and Its Cytotoxicity Human Lung Cancer Cells. *Romanian Biotechnological Letters*. 20. 10679-10687 [cit. 2022-01-29].

Seznam tabulek

Tabulka č. 1: Seznam materiálů, které je možné připravit spalováním v tuhém stavu, a jejich aplikací [5,31].....	17
Tabulka č. 2: Množství koloidního SiO ₂ v jednotlivých vzorcích	36
Tabulka č. 3: Hmotnost výtěžků získaných při reakcích.....	36
Tabulka č. 4: Průměrná koherentní velikost domén	38
Tabulka č. 5: Výsledky elementární analýzy.....	38
Tabulka č. 6: porovnání měrného povrchu vzorků.....	40
Tabulka č. 7: Průměrná velikost pórů všech vzorků	40
Tabulka č. 8: EDS analýzy vzorku VJ 06.....	44

Seznam obrázků

Obrázek č. 1: Požární trojúhelník [19]	10
Obrázek č. 2: Popis tří hlavních kroků ve spalovací syntéze roztoku [1]	14
Obrázek č. 3: Popis tří hlavních funkcí paliva [1]	15
Obrázek č. 4: Schématický náčrt endotemplátování a exotemplátování, templát je znázorněn černou barvou [35]	19
Obrázek č. 5: Dva prototypy exotemplátování. Vlevo: exotemplát se spojeným porézním systémem, tvorba porézního systému odpovídajícího templátu. Vpravo: póry templátu nejsou dostatečně spojené, vytvoření malých částic s převážně texturní porozitou [35]	20
Obrázek č. 6: Molekula povrchově aktivní látky a její chování ve vodě [36]	21
Obrázek č. 7: Schématický graf fází pro CTAB (cetrimoniumbromid) ve vodě [38,40]	22
Obrázek č. 8: Nahoře: schématické zobrazení molekuly povrchově aktivní látky a její interakci s anorganickou částicí. Dole: termodynamické a kinetické parametry pro kooperativní skládání a templátování kapalných krystalů odpovídajících pro molekulární sestavování mezostrukturovaných materiálů [43]	24
Obrázek č. 9: Schémata popisující proces měkkého templátování. Nahoře je popsán kooperativní skládání, uprostřed templátování kapalných krystalů, dole samoskládání vyvolané vypařováním [39]	25
Obrázek č. 10: schématické znázornění hlavních kroků tvrdého templátování [44]	26
Obrázek č. 11: Schéma metody templátování koloidním krystalem [44]	27
Obrázek č. 12: Schéma metody CSCS pro syntézu CeO ₂ : (a) koloidní roztok, (b) gel, (c) spalování, (d) kompozit CeO ₂ -SiO ₂ , (e) vysoce mezoporézní CeO ₂ po odstranění koloidních částic [4]	30
Obrázek č. 13: Difraktometr vzorků VJ 05-VJ 09	37
Obrázek č. 14: Grafické znázornění infračervených spekter výchozích látek a produktů	41
Obrázek č. 15: SEM snímky vzorku VJ 07, snímky nahoře: vzorek před vyjmutím templátu, dole: po vyjmutí templátu, snímky vlevo: vzniklé pomocí sekundárních elektronů, vpravo: snímky vzniklé zpětně odraženými mikroskopy	42
Obrázek č. 16: SEM snímky vzorku VJ 08, snímky nahoře: vzorek před vyjmutím templátu, dole: po vyjmutí templátu, snímky vlevo: vzniklé pomocí sekundárních elektronů, vpravo: snímky vzniklé zpětně odraženými mikroskopy	43
Obrázek č. 17: Grafické znázornění elementární analýzy vzorku VJ 06 před a po odstranění templátu	44
Obrázek č. 18: ChemiSEM snímky vzorku VJ 06	45
Obrázek č. 19: ChemiSEM snímky vzorku VJ 09	46
Obrázek č. 20: TEM snímky vzorku VJ 05	46
Obrázek č. 21: STEM snímky vzorku VJ 05 pomocí HAADF detektoru	47

Obrázek č. 22: vlevo – STEM snímek vzorku VJ 07, uprostřed - STEM snímek vzorku VJ 07 pomocí HAADF detektoru, vpravo – STEM-EDS snímek znázorňující cer, křemík a kyslík ve vzorku VJ 07	48
Obrázek č. 23: STEM-EDS snímky vzorku 07, vlevo – snímek znázorňující uspořádání ceru, uprostřed - snímek znázorňující uspořádání křemíku, vpravo - snímek znázorňující uspořádání kyslíku	48