

# Nanočástice LuBiO<sub>3</sub> pro zeslabení ionizujícího záření

# Bakalářská práce

M17000109

Studijní program: B3942 – Nanomateriály Studijní obor:

3942R002 – Nanotechnologie

Autor práce: Vedoucí práce: Alexandra Benediková Ing. Jan Grégr





### Zadání bakalářské práce

# Nanočástice LuBiO3 pro zeslabení ionizujícího záření

Jméno a příjmení:Alexandra BenedikováOsobní číslo:M17000109Studijní program:B3942 NanotechnologieStudijní obor:NanomateriályZadávající katedra:Katedra chemieAkademický rok:2019/2020

#### Zásady pro vypracování:

- 1. Prostudujte možnosti přípravy nanočástic směsných oxidů typu MeBiO $_3$  a získané poznatky kriticky zhodnoťte.
- 2. Vyberte alespoň tři vhodné metody pro vlastní experimenty.
- 3. Připravte alespoň 10 g nano- až mikro-částic LuBiO<sub>3</sub>.
- 4. Vyzkoušejte možnost přípravy kompozitních polymerních nanovláken s LuBiO<sub>3</sub>.
- 5. Charakterizujte připravené produkty.

Rozsah grafických prací: Rozsah pracovní zprávy: Forma zpracování práce: Jazyk práce: dle potřeby dokumentace min. 50 stran tištěná/elektronická Čeština



#### Seznam odborné literatury:

- LI, S. et al. Controlled Fabrication of BiFeO<sub>3</sub> Uniform Microcrystals and Their Magnetic and Photocatalytic Behaviors. The Journal of Physical Chemistry C. 2010, 114(7), 2903-2908. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp910401u.
- HASAN, M., Fakhrul ISLAM et al. A soft chemical route to the synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles with enhanced magnetization. Materials Research Bulletin. 2016, 73, 179-186. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2015.09.007.
- ŠULCOVÁ, P., E. PROKLEŠKOVÁ, P. BYSTRZYCKI a M. TROJAN. Thermal analysis of the (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> (Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> compounds. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010, **100**(1), 65-69. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-009-0128-y.

Vedoucí práce:

Konzultanti práce:

Katedra chemie doc. Ing. Pavel Pokorný, Ph.D. Katedra netkaných textilií a nanovlákenných materiálů doc. Ing. Eva Kuželová Košťáková, Ph.D. Katedra chemie

Datum zadání práce: Předpokládaný termín odevzdání: 7. října 2019 18. května 2020

Ing. Jan Grégr

prof. Ing. Zdeněk Pliva, Ph.D. děkan



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

V Liberci dne 16. října 2019

### Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědoma toho, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

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

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

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědoma následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

19. května 2020

Alexándra Benediková

### Nanočástice LuBiO<sub>3</sub> pro zeslabení ionizujícího záření

### Abstrakt

Pro přípravu nano- a mikročástic LuBiO<sub>3</sub> byly s pomocí dostupné literatury dohledány a vybrány tři metody přípravy. Následně byla vyhodnocena jejich výtěžnost a produkty byly charakterizovány. Z připravených nanočástic a polyvinylbutyralu (PVB) byl připraven polymerní roztok, který byl následně elektrostaticky zlvákněn. Nanovlákna s částicemi LuBiO<sub>3</sub> byla charakterizována a otestována na schopnost stínění rentgenového záření.

**Klíčová slova:** LuBiO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeslabení ionizujícího záření, radiační ochrana, bezolovnaté materiály, PVB, nanokompozity, nanočástice, nanovlákna

# LuBiO<sub>3</sub> nanoparticles for ionizing radiation attenuation

### Abstract

After thorough research three methods of preparing  $LuBiO_3$  nanoand microparticles were chosen for preparataion. Afterwards, effectivity of these methods was compared, and products were characterised. Polymer solution was prepared from PVB and nanoparticles, which was then processed by electrospinning. LuBiO<sub>3</sub> nanofibers were characterised and tested on X-Ray attenuation effect.

**Keywords:** LuBiO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ionizing attenuation, radiation protection, lead-free materials, PVB, nanocomposites, nanoparticles, nanofibres

### Poděkování

První a největší poděkování patří mému vedoucímu, panu Ing. Janu Grégrovi za nekonečnou trpělovost, nespočet praktických rad, vždy realistický pohled na věc, dětskou radost z kažého povedeného i nepovedeného experimentu, a hlavně za skvělé a profesionální vedení. Děkuji za to, že byl kdykoliv připraven odpovědět na každý dotaz a pomoci nasměrovat energii správným směrem. Děkuji za to, že žádný nápad nikdy nebyl špatný nápad a za ten malý kousek Moravy v Liberci.

Další velké díky patří mým konzultantům, paní doc. Ing. Evě Kuželové Koštákové, Ph.D. a panu doc. Ing. Pavlu Pokornému, Ph.D. Paní docentce Evě za všechny užitečné rady a příjemné chvilky v laboratoři a za to, že si na mě vždy udělala čas ve svém nabitém programu. Panu docentovi Pokornému děkuji za to, že vždy svedl za velmi krátkou chvíli předat velké množství informací a za jeho kritický pohled na probíranou věc.

Další "děkuji" patří všem dalším lidem z Technické univerzity v Liberci, bez kterých bych tuto práci nikdy nedovedla do zdárného konce: panu Mgr. Martinu Slavíkovi, Ph.D. za to, že je pro každou špatnost, paní Marcele Krejčíkové a Haně Šalovské za přátelskou atmosféru a pomoc v laboratoři, panu Ing. Pavlu Kejzlarovi, Ph.D. za řadu skvělých rad a analýzy SEM a EDX. Dále také děkuji panu Ing. Martinu Stuchlíkovi za to, že mi pomohl analyzovat produkty, i když v nich byl bismut. Děkuji panu Ing. Karlu Havlíčkovi za provedené testy antibakteriálních vlastností a děkuji také panu Filipu Komersovi za pomoc s charakterizací výsledné textlie.

Za zprostředkování XRD analýzy děkuji pracovníkům z pardubické univerzity Prof. Ing. Ladislavu Koudelkovi a DrSc., Doc. Ludvíku Benešovi, CSc. Dále také děkuji pánům RNDr. Jaroslavu Maixnerovi, CSc. a RNDr. Otto Jarolímkovi, CSc. Velký dík také patří panu Ing. Davidu Tomkovi za přátelský přístup a ochotu při analýzách XRD.

Děkuji firmě Crytur, s.r.o. Turnov za poskytnutí jinak velmi drahého oxidu lutecitého pro potřeby této práce.

Obrovské díky patří také mé rodině a přátelům za neutuchající podporu během studia i při vypracování této práce. Děkuji mamince Ivetě za to, že na mě vždy byla a bude pyšná, ať v životě skončím kdekoliv. Děkuji tatínkovi Lubošovi za to, že mě vždy dokáže postavit nohama na zem, především když je to nejvíce potřeba. Děkuji bratrovi Šímovi za jeho neustálý zvídavý údiv nad světem kolem něj. Děkuji svému partnerovi Petrovi za to, že jsem k němu pokaždé mohla utéct od všech starostí. Velké díky patří mým kolegům studentům, především panu Aleši Vidrichovi a Michalu Puchríkovi za neustálou motivaci a za to, že se od nich vždy dozvím něco nového.

Závěrem bych chtěla poděkovat za podporu poskytnutou v rámci projektu Ministerstva vnitra s číslem VI20172020059 Inteligentní textilie proti CBRN látkám, díky němuž mohla celá bakalářská práce vzniknout.

Děkuji také za podporu poskytnutou v rámci projektu Výzkumné infrastruktury NanoEnviCz vedeného pod číslem LM2015073, který je podporován Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

# Obsah

1	Úvo	od		14			
<b>2</b>	Teo	retická	část	15			
	2.1	Strukt	ura a vlastnosti oxidů $Bi_2O_3$ a $Lu_2O_3$	15			
		2.1.1	Oxid bismutitý $Bi_2O_3$	15			
		2.1.2	Oxid lutecitý $Lu_2O_3$	18			
		2.1.3	Předpokládané vlastnosti LuBiO $_3$	19			
	2.2	Metod	y přípravy oxidických nanočástic	21			
		2.2.1	Top-down metody	21			
		2.2.2	Bottom-up metoda	22			
	2.3	Nanov	lákna obecně a inkorporace nanočástic do nanovláken $\ .\ .\ .$	25			
		2.3.1	Příprava polymerních nanovláken	25			
		2.3.2	Nanovlákna dopovaná anorganickými sloučeninami $\ .\ .\ .$	26			
	2.4	Ionizuj	ící záření a jeho stínění	27			
		2.4.1	Typy ionizujícího záření	27			
		2.4.2	Zeslabování ionizujícího záření a radiační ochrana	31			
3	Exp	erimer	ntální část	35			
	3.1	Seznar	n použitých chemikálií a měřících přístrojů	35			
		3.1.1	Použité chemikálie	35			
		3.1.2	Použité přístoje	35			
	3.2	Charakterizace vstupních oxidů					
	3.3	Vybrai	né způsoby přípravy LuBiO <sub>3</sub> $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	39			
		3.3.1	První pokusy	39			
		3.3.2	Solid state top-down metoda	40			
		3.3.3	Self-combustion synthesis	41			
		3.3.4	Koprecipitace	43			
	3.4	Inkorp	orace nanočástic LuBiO <sub>3</sub> do nanovláken	44			
	3.5	Charal	xterizace produktů	46			
		3.5.1	Produkty z prvních pokusů	46			
		3.5.2	Produkty solid state top-down metody	48			
		3.5.3	Produkty self-combustion synthesis	50			
		3.5.4	Produkty koprecipitace	51			
		3.5.5	Produkty elektrostatického zvlákňování	53			

	3.6	Toxicita a další vlastnosti nanot extilie dopované částicemi ${\rm LuBiO}_3$	56
		3.6.1 Toxicita nanočástic LuBiO <sub>3</sub> $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	56
		3.6.2 Prodyšnost a pevnost PVB-LuBiO <sub>3</sub> nanovláken	56
	3.7	Zeslabování záření pomocí nanotextilie dopované LuBiO3	57
4	Dis	kuze výsledků a závěr	58
R	efere	nce	61
Pì	filohy	<i>¥</i>	66

# Seznam obrázků

2.1	Jednoklonná krystalová struktura $\alpha$ - Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16
2.2	Čtverečná krystalová struktura $\beta$ - Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16
2.3	Krychlová prostorově centrovaná krystalová struktura $\gamma$ - Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17
2.4	Krychlová plošně centrovaná krystalová struktura $\delta$ - Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17
2.5	Kubická krystalová struktura $Lu_2O_3$	18
2.6	Klencová krystalová struktura $Lu_2O_3$	19
2.7	Jednoklonná krystalová struktura $Lu_2O_3$	19
2.8	Předpokládaná krystalová struktura LuBiO <sub>3</sub> [??	20
2.9	$TGA a DTA LuBiO_3 \ldots \ldots$	21
2.10	Obecné schéma aparatury pro elektrostatické zvlákňování	25
2.11	Graf energetického rozdělení stínících mechanismů pro rentgenové a	
	gama záření	30
2.12	Graf závislosti zeslabovací délky Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a LuBiO <sub>3</sub> na energii	
	rentgenového záření	32
2.13	Graf závislosti zeslabovací délky na energii rentgenového záření pro	
	směsné oxidy LuBiO <sub>3</sub> , HoBiO <sub>3</sub> , LaBiO <sub>3</sub> , ErBiO <sub>3</sub> a NdBiO <sub>3</sub> v porov-	
	nání s olovem	33
2.14	Popis polohy jednotlivých slupek v grafu závislosti součinitele ab-	
	sorpce na vlnové délce ionizujícího záření	33
2.15	Graf závislosti zeslabovací délky na energii rentgenového záření pro	
	směsné oxidy LuBiO <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> v porovnání s olovem $\ldots \ldots$	34
3.1	SEM - Struktura částic oxidu bismutitého BioOs	37
3.2	SEM - Struktura částic oxidu lutecitého Lu $_{2}O_{2}$	37
3.3	Difraktogram oxidu bismutitého $Bi_2O_2$ a oxidu lutecitého $Lu_2O_2$	38
3.4	Dokumentace přípravy roztoků dusičnanů a jejich následné smíchání	00
0.1	s glycinem	40
3.5	Dokumentace SCS reakce v mikrovlnné troubě a vzniklý dvoubarevný	10
0.0	produkt	40
3.6	LuBiO <sub>2</sub> získaný metodou solid-state top-down	41
3.7	Vypalování LuBiO <sub>2</sub> pomocí usměrněného slunečního světla	42
3.8	$L_{\rm u}BiO_2$ prášek připravený metodou self combustion svnthesis s kv-	
0.0	selinou vinnou jako palivem	43
3.9	Vznik sraženiny při koprecipitaci a její následné vysušení	44
3.10	Úprava vysušené pasty a výsledný práškový produkt Lu $BiO_3$	44
3.10	Uprava vysusene pasty a vysledný praskový produkt LuBiO $_3$	44

3.11	Příprava polymerního roztoku s částicemi LuBiO <sub>3</sub> a jeho následné zvláknění $\ldots$	45
3.12	Výsledek zvláknění polymerního roztoku s obsahem LuBiO <sub>3</sub>	45
3.13	SEM snímky Ho $BiO_3$ a La $BiO_3$	46
3.14	SEM snímky $ErBiO_3$ a $NdBiO_3$	46
3.15	Difraktogram $LuBiO_3$	48
3.16	SEM snímky oxidu LuBiO $_3$ připraveného solid-state metodou $\ldots$	49
3.17	EDX analýza LuBiO <sub>3</sub> připravneného metodou solid-state	49
3.18	SEM snímky oxidu LuBiO <sub>3</sub> připraveného metodou self-combustion	
	synthesis s kyselinou citronovou jako palivem	50
3.19	SEM snímky oxidu LuBiO <sub>3</sub> připraveného metodou self-combustion	
	synthesis s kyselinou vinnou jako palivem	50
3.20	Porovnání difrakce SCS	51
3.21	SEM snímky oxidu LuBiO <sub>3</sub> připraveného koprecipitací $\ldots \ldots \ldots$	52
3.22	XRD	52
3.23	Výsledný produkt - PVB nanovlákenná netkaná textilie s obsahem	
0.04	$LuBiO_3$ částic v poměru 1:1 vůči polymeru	53
3.24	Vysledný produkt - PVB nanovlákenná netkaná textilie s obsahem	50
2.05	LuBiO <sub>3</sub> castic v pomeru 3:1 vuci polymeru $\ldots \ldots \ldots \ldots$	53
3.25	Vysledny produkt - PVB nanovlakenna netkana textille s obsanem	۲ 1
2.96	EUDIO <sub>3</sub> castic v pomeru 8:1 vuci polymeru	54
3.20	SEM: PVD nanotextilie a chacher SCS žástic v pomeru 5:1, 15 kx	04 55
0.21 2.99	SEM: PVD hanotextilie s obsahem koprecipitace čéstic v poměru 1:1	55
0.20	a 3.1 10 km	55
3 90	2 3.1, 10 KA	- 56 - 56
3.29	Bentrenový snímek zobrazující zesahování zářaní	57
0.00	itemgenovy similer zobrazujier zesabovani zareni	51

# Seznam tabulek

2.1	Tabulka mřížkových a strukturních parametrů forem $Bi_2O_3$	17
2.2	Tabulka mřížových a strukturních parametrů kubického $Lu_2O_3$	18
2.3	Tabulka předpokládaných struktur a jejich vlastností [17 $\ldots\ldots\ldots$	20
3.1	Tabulka shrnující výsledky EDX a XRD analýzy v porovnání s tabe-	
	lovanými hodnotami	47

### Seznam zkratek

- ${\bf SCS} \hspace{0.5cm} {\rm Self \ combustion \ synthesis} \\$
- KOP Koprecipitace
- **SS** Solid-state metoda
- **PVB** Polyvinylbutyral
- **EDX** Energy-dispersive X-ray spectroscopy / Energiově disperzní analýza
- **XRD** Rentgenová difrakce
- $\mathbf{TGA} \quad \mathrm{Termogravimetrie}$
- ${\bf XRF} \quad {\rm Rentgenov} \acute{a} \ {\rm fluorescence}$

# 1 Úvod

Oblast nanotechnologií je v současné době velmi populárním polem vědeckého bádání, zejména kvůli stále přibývajícím možnostem způsobu využití nanomateriálů v mnoha odvětvích lidské činnosti. Nanomateriály, ať už se jedná o nanočástice, nanovlákna či kompozitní materiály, nacházejí své uplatnění především v medicíně, optice, biologii i fyzice. Pokud spojíme dohromady více takových materiálů, jsme schopni dosáhnout zcela nových vlastností a způsobu využití. Jedním z hlavních zajímavých jevů, které se u tohoto druhu materálů objevují, je kritická změna vlastností u velikosti v řádech stovek nanometrů.

Možnost využití nanokompozitních materiálů k výrobě bezolovnatých látek určených k radiační ochraně byla objevena relativně nedávno. Z tohoto důvodu jsou v dnešní době zkoumány metody přípravy kompozitních materiálů, které kombinují žádoucí vlastnosti, jako je schopnost zeslabovat ionizující záření či nízká toxicita, s flexibilitou, pohodlím a ekonomickým způsobem výroby.

Tato práce se zabývá možnostmi pro vývoj jedné z několika vrstev tzv. inteligentního obleku. Tento oblek je vyvíjen pro komplexní ochranu vojenských a bezpečnostních složek Státním ústavem pro jadernou, chemickou a biologickou ochranu. Výsledkem by měl být filtrační ochranný oděv, který by splňoval požadavky na komfort nošení a pohodlí při práci v rizikovém prostředí. Úkolem této práce je zjistit možnosti přípravy směsných oxidů obsahujících těžké prvky a jejich následnou implementaci do nanovlákenných vrstev.

Jelikož u nanočástic dochází k mnohonásobnému zvětšení povrchu, dochází tím pádem i ke snížení hmotnosti ochranné vrstvy a zvýšení komfortu výsledného ochranného obleku. Je možné, že tento druh nanokompozitních materiálů nalezne své uplatnění nejen u bezpečnostních a vojenských složek, ale také např. u obsluhy nemocničních radiologických pracovišt, zaměstnanců letištních kontrol a mimo jiné při medicíských zákrocích, při kterých je využíváno ionizující záření (např. při léčbě nádorových onemocnění).

Všechny výsledky měření a dodatečná data k této bakalářské práci jsou dostupné na: https://doi.org/10.5281/zenodo.3844157

# 2 Teoretická část

Teoretická část je rozdělena na čtyři kapitoly, z nichž první, druhá a třetí kapitola se zabývá chemickou stránkou této práce a samotnou přípravou nanočástic LuBiO<sub>3</sub>. Čtvrtá, fyzikální kapitola, se zabývá teorií ionizujícího záření a možnostmi jeho odstiňování.

### 2.1 Struktura a vlastnosti oxidů Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Bismut Bi (protonové číslo 83) a lutecium Lu (protonové číslo 71) jsou těžké kovy, které se v periodické soustavě prvků nacházejí v šesté periodě a v oxidech se vyskytují v oxidačním čísle  $^{+3}$ . Tyto oxidy jsou za normálních podmínek velmi stabilní sloučeniny.

Bi-nanomateriály se ukázaly být velmi užitečné pro aplikace v senzorice, optice a elektronice. Díky své nízké toxicitě se Bismut také využívá jako dezinfekce v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu. <sup>[1]</sup> Sloučeniny bismutu nacházejí využití jako bakteriostatika a v minulosti se užívaly k léčbě syfilis a malárie. <sup>[2]</sup>

Lu-nanočástice se vyskytují ve formě černého prášku a mají kulovitou morfologii. Jsou velmi odolné vůči korozi, ale vzhledem k jeho vysoké ceně a vzácnému výskytu má lutecium limitované možnosti využití. Potenciální možnosti využití zahrnují oblasti optiky (lasery, optická vlákna, ...), úpravy povrchů nebo nanovodičů.

### 2.1.1 Oxid bismutitý Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Za běžných podmínek se Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vyskytuje ve formě žlutého prášku a v přírodě tento oxid označujeme jako minerál bismit. Bismit bývá nalezen společně s rudami cínu, mědi a olova. Hustota tohoto oxidu při pokojové teplotě, kdy se oxid bismutitý nachází v základní  $\alpha$  formě, je 8900 kg/m<sup>3</sup>, ale v závislosti na krystalové struktuře se mění. Teplota tání je stanovena na 825 °C a na Mohsově stupnici tvrdosti má hodnotu 4,5. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> krystalizuje v několika modifikacích <sup>[3]</sup>:

- Forma  $\alpha$  **Bi**<sub>2</sub>**O**<sub>3</sub> je stabilní v běžných podmínkách, krystalizuje v jednoklonné soustavě a při 730 °C se transformuje do  $\delta$  formy.
- Forma  $\beta$  Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se objevuje okolo 650 °C ve čtverečné soustavě během pomalého chlazení  $\delta$  formy, nebo během kalení Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> taveniny. V intervalu 500 550 °C se pozvolna mění na formu  $\alpha$ .

- Forma  $\gamma$  Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je krychlová prostorově centrovaná a objevuje se při pomalém chlazení  $\delta$  formy okolo 635 °C. Tato forma se někdy zachovává i za normálních podmínek v přítomnosti nečistot.
- Formu  $\delta$  Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> najdeme při vysokých teplotách okolo 725 °C při zahřívání  $\alpha$  oxidu a zůstává stabilní až do svého bodu tání při 825-850 °C.  $\delta$  Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> krystalizuje v krychlové plošně centrované soustavě.

Tyto polymorfní formy se navzájem liší svými optickými, elektrickými a fotoelektrickými vlastnostmi. Vodivé vlastnosti byly intenzivně studovány v důsledku zjištění, že  $\delta$  - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vyniká svou iontovou vodivostí (při 750 °C 1 S/cm). <sup>[4]</sup> U  $\alpha$  a  $\gamma$  formy je pozorovatelná hlavně vodivost elektrická, zatímco formy  $\beta$  a  $\delta$  vykazují převážně vodivost iontovou.<sup>[5]</sup>



Obrázek 2.1: Jednoklonná krystalová struktura  $\alpha$  - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (zobrazeno programem VESTA, CIF data získány z [6])



Obrázek 2.2: Čtverečná krystalová struktura  $\beta$  - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (zobrazeno programem VESTA, CIF data získány z [7])



Obrázek 2.3: Krychlová prostorově centrovaná krystalová struktura  $\gamma$  - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (zobrazeno programem VESTA, CIF data získány z [8])



Obrázek 2.4: Krychlová plošně centrovaná krystalová struktura  $\delta$  - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (zobrazeno programem VESTA, CIF data získány z [9])

Tabulka parametrů jednotlivých $Bi_2O_3$ forem						
Struktura	a [pm]	b [pm]	c [pm]	Hustota $\rho  [\rm kg/m^3]$		
$\alpha$ - Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	592	831	753	9,04		
$\beta$ - $Bi_2O_3$	570	798	798	8,51		
$\gamma$ - $\mathrm{Bi}_2\mathrm{O}_3$	559	559	559	8,86		
$\delta$ - $\mathrm{Bi}_2\mathrm{O}_3$	938	938	938	7,30		

Tabulka 2.1: Tabulka mřížkových a strukturních parametrů forem  $\rm Bi_2O_3$ 

Nanostruktury  $Bi_2O_3$  nacházejí své uplatnění např. v optice, kde tento oxid s indexem lomu n = 2.5 tvoří součást optických vláken a polovodičů.  $Bi_2O_3$  polovodiče jsou velmi pevné, ale potřebují teplotní a proudovou kontrolu. <sup>[1]</sup>

### 2.1.2 Oxid lutecitý Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Oxid lutecitý Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je bílá látka krystalizující v kubické soustavě. Jeho teplota tání je v různých zdrojích uváděna okolo 2500 °C (např v práci Yumin Zhanga <sup>[10]</sup>, která se tímto tématem zabývá, byla teplota tání Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stanovena na 2510 °C).



Obrázek 2.5: Kubická krystalová struktura Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (zobrazeno programem VESTA, CIF data získány z [11])

Je možné, že kromě kubické soustavy se u tohoto oxidu mohou vyskytvat i další dvě krystalické soustavy - klencová a jednoklonná, avšak k těmto dvěma soustavám se nepodařilo dohledat mnoho informací (zřejmě kvůli tomu, že se tyto soustavy objevují při vysokých teplotách kolem 2000 °C, které jsou těžko dosažitelné). Dohledány byly pouze některé teoreticky vypočtené parametry a teoretický model struktury.

Tabulka parametrů jednotlivých $Lu_2O_3$ forem						
Struktura	a [pm]	b [pm]	c [pm]	Hustota $\rho  [\rm kg/m^3]$		
Kubická	898	898	898	9,5		
Klencová	357	357	577	10,4		
Jednoklonná	339	709	842	10,3		

Tabulka 2.2: Tabulka mřížových a strukturních parametrů kubického Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Obrázek 2.6: Klencová krystalová struktura Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (zobrazeno programem VESTA, CIF data získány z [12])



Obrázek 2.7: Jednoklonná krystalová struktura Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (zobrazeno programem VESTA, CIF data získány z [13])

Své využití nachází Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve fyzice jako optický krystal v laserech <sup>[14]</sup>, dále v keramice a v poslední době především ve výrobě rozných druhů skla. V chemii se Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> používá jako katalyzátor při různých druzích reakcí (alkylace, hydrogenace, polymerace) <sup>[15]</sup>. V souvislosti s touto prací je třeba zmínit také využití tohoto oxidu v technice určené k detekci různých druhů záření.

### 2.1.3 Předpokládané vlastnosti LuBiO<sub>3</sub>

Z práce profesorky Šulcové <sup>[16]</sup> vyplývá, že LuBiO<sub>3</sub> bude nejspíše žlutá krystalická látka. V závislosti na poměru mezi jednotlivými atomy v molekule se tento směsný oxid může vyskytovat ve třech různých krystalových modifikacích. Podle publikace Handbook of inorganic substances 2017 <sup>[17]</sup> se při poměru lutecia k bismutu 1:1 (LuBiO<sub>3</sub>) za normálních podmínek tato sloučenina vyskytuje v trojklonné krystalové soustavě (obr 2.8). Kubickou krystalovou soustavu lze nalézt u sloučeniny Lu<sub>0,67</sub>Bi<sub>1,33</sub>O<sub>3</sub>. Další možnou strukturou tohoto směsného oxidu je ortorombická, a v té krystaluje směsný oxid Lu<sub>7</sub>Bi<sub>17</sub>O<sub>36</sub>. Předpokládá se, že každý z těchto oxidů bude mít trochu odlišné vlastnosti.

Podle výše zmíněné publikace <sup>[17]</sup> byly také dohledány stejné informace k podobným



Obrázek 2.8: Předpokládaná krystalová struktura LuBiO<sub>3</sub> (zobrazeno programem VESTA, CIF data získány z [18])

sloučeninám, kdy se ve struktuře místo lutecia vyskytují další zajímavé atomy prvků z řad lantanoidů. U některých určitých poměrů Me:Bi v těchto směsných oxidech se nacházejí velmi zajímavé vlastnosti, jako např. piezoelektrické či dielektrické.

Prvky	Poměry mezi atomy v molekule	Krystalová	i struktura	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	Vlastnosti
	LuBiO <sub>3</sub>	P - 1/R - 3	Triklinická (trojklonná) / Trigonální (klencová)	9,4	N
Lu-Bi-O	$Lu_{0,67}Bi_{1,33}O_3$	Fm-3m	Kubická (krychlová)		hrany
	$\mathrm{Lu}_7\mathrm{Bi}_{17}\mathrm{O}_{30}$	P-mmm	Orthorombická		many
	$Er_2BiO_2$	I4/mmm	Tetragonální (čtverečná)		
	Er_{0,5}Bi_{0,5}O_{1,5}	Fm-3m	Kubická (krychlová)		
Er-Bi-O	${\rm Er}_{0,25}{\rm Bi}_{0,75}{\rm O}_{1,5}$	Fm-3m	Kubická (krychlová)		
	ErBiO <sub>3</sub>	R3c	Trigonální (klencová)	8,93	Piezoelektrické, dielektrické
	$Ho_2BiO_2$	I4/mmm	Tetragonální (čtverečná)		
Ho Bi O	${\rm Ho}_{0,5}{\rm Bi}_{0,5}{\rm O}_{1,5}$	R3m	Trigonální (klencová)		
по-ы-О	HoBiO <sub>3</sub>	Pnma	Orthorombická	9,24	
	${\rm Ho}_{0,25}{\rm Bi}_{0,75}{\rm O}_{1,5}$	Fm-3m	Kubická (krychlová)		
	$La_2Bi_2O_7$	Fd-3m	Kubická (krychlová)		
	$La_2BiO_2$	I4/mmm	Tetragonální (čtverečná)		
La-Bi-O	LaBiO <sub>3</sub>	R - 3	Trigonální (klencová)	7,44	
	$La_{0,12}Bi_{0,88}O_{1,5}$	Fm-3m	Kubická (krychlová)		
	$La_{0,225}Bi_{0,775}O_{1,5}$	R-3m	Rhombohedrální		
	$Nd_2BiO_2$	I4/mmm	Tetragonální (čtverečná)		
	Nd <sub>0,25</sub> Bi <sub>0,75</sub> O <sub>1,5</sub>	Fm-3m	Kubická (krychlová)		
Nd-Bi-O	NdBiO3	Pm-3m	Kubická (krychlová)	7,63	Prokázané zeslabení rentgenova záření
	$Nd_{0,675}Bi_{,2,325}O_{4,5}$	R-3m	Rhombohedrální		

Tabulka 2.3: Tabulka předpokládaných struktur a jejich vlastností [17]

### 2.2 Metody přípravy oxidických nanočástic

V oblasti přípravy nanočástic obecně rozlišujeme dva základní postupy: **fyzikální**, neboli "top-down" a **chemický**, neboli "bottom-up". <sup>[15]</sup>

### 2.2.1 Top-down metody

Principem top-down metod je mechanické působení na makroskopické částice a jejich následné rozbití na menší objekty. Mechanickým působením může být v tomto případě mletí, rozbíjení laserem, apod. Pro top-down metody je charakteristické využití velkých a drahých aparatur, zároveň jsou však mnohem lépe aplikovatelné v průmyslovém měřítku. Velikost částic připravených touto metodou se pohybuje v řádech minimálně stovek nanometrů až desítek mikrometrů. Jednou z nějvětších nevýhod této metody je polydistribuce částic (částice nemají vždy stejnou velikost nebo tvar). <sup>[15]</sup>

Příkladem top-down metody může být příprava oxidických nanočástic žíháním oxidů a jejich případná následná úprava na požadované rozměry mletím. V práci profesorky Šulcové z roku 2010<sup>[16]</sup> je popsána příprava sloučeniny se vzorcem  $(Bi_2O_3)_{1-x}(Lu_2O_3)_x$  (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5). Tento směsný oxid byl připraven smícháním stechiometirckého množství  $Bi_2O_3$  a  $Lu_2O_3$ , směs byla následně homogenizována rozetřením v achátové misce a poté žíhána při teplotách do 800 °C po dobu tří hodin. U vzniknuvší sloučeniny směsného oxidu LuBiO<sub>3</sub> byla provedena TGA (termogravimetrická analýza) a DTA (diferenční termická analýza; referenční látkou je v tomto případě  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



Obrázek 2.9: TGA a DTA LuBiO<sub>3</sub> (převzato z [16]

Interpretace výsledného grafu (Obrázek 2.9): TGA křivka ukazuje na pokles hmotnosti v měřeném teplotním intervalu. Můžeme také pozorovat, že DTA křivka při teplotách kolem 390 °C ztrácí hladkost, což by mohlo odpovídat úniku kyslíku z Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vzrůstající teplota indikuje endotremní efekt DTA s minimem na přibližně 735 °C, což je spojeno s rozpuštěním Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> během změny modifikace Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z  $\alpha$  formy na kubickou  $\gamma$  formu, čímž se vytvoří pevný směsný oxid. Z grafu také vyplývá, že v měřeném intervalu (do 1000 °C) se nenachází bod tání dané směsi. Jelikož má čistý Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bod tání určen na hodnotu 825-850 °C, dá se předpokládat, že LuBiO<sub>3</sub> bude mít teplotu tání vyšší, takže přítomnost lutecia ve směsi pomáhá sloučeninu tepelně stabilizovat.

Částice LuBiO<sub>3</sub> připravené touto metodou měly velikost od 2 do 24  $\mu$ m, přičemž velikost většiny částic se pohybovala kolem 5  $\mu$ m. Práce profesorky Šulcové se zabývala přípravou směsného oxidu LuBiO<sub>3</sub> za účelem produkce netoxického anorganického žlutého pigmentu. Dá se tedy očekávat, že LuBiO<sub>3</sub> připravený i jinými metodami bude mít žlutou až oranžovou barvu.

### 2.2.2 Bottom-up metoda

Bottom-up metoda funguje na rozdíl od top-down metody na principu stavění větších objektů spojováním menších atomů a molekul cestou chemické reakce. Touto metodou je možné připravit částice v řádech jednotek nanometrů, částice jsou většinou úzce distibuovány a výsledný produkt se mnohem jednodušeji definuje.

### Self combustion synthesis

Self combustion synthesis (SCS) nebo také Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) je jednoduchá a rychlá exotermní redoxní reakce, která nám umožňuje přípravu nanomateriálů o různé velikosti. Základem této metody je vhodná kombinace homogenního oxidačního činidla (např. dusičnany kovů) a organického paliva (např. močovina, glycin, kyselina citronová, kyselina vinná, hydrazidy, ...). Tato metoda slouží nejen k přípravě nanooxidů, ale také umožňuje inkorporaci iontů vzácných kovů v jediném kroku. Velkou výhodou této metody je její energetická a časová nenáročnost.<sup>[19]</sup>

**Organická paliva (fuels):** Palivo je v SCS látka se schopností rozrušit C-H vazby, která zároveň slouží jako redukční činidlo. Mezi nejpoužívanější paliva pro SCS patří močovina a glycin. Ty jsou nejvhodnější pro přípravu přesně definovaných částic nanooxidů za předpokladu striktního dodržení stechiometrie. V poslední době se však začalo experimentovat se vzájemným mícháním různých druhů paliv v závisloti na požadovaném účinku.<sup>[20]</sup> Používají se kombinace jako kyselina citronová s kyselinou vinnou, kyselina citronová s glycinem, močovina s glycinem, apod. Každé z těchto paliv má své charakteristické vlasnosti, kterými ovlivňuje reakci (např. její rychlost či hodnotu aktivační energie). **Oxidanty (oxidizers):** Jako oxidanty označujme látky, které SCS reakci poskytují kyslík (podporují hoření). Kovové dusičnany jsou v SCS voleny jako prekurzory díky své skvělé rozpustnosti ve vodě, což usnadňuje homognizaci roztoku. Zároveň jsou schopny poskytnout kovový iont a  $NO_3^-$  skupina slouží jako oxidační činidlo. <sup>[20]</sup>

**Plynné produkty:** Během CS reakce dochází také k uvolnění plynných produktů a jejich množství má přímou souvislost s morfologií vznikajících částic a s jejich velikostí i jejich povrchem. Tyto plyny rozbíjí velké shluky částic a tím se následně mezi částicemi vytvářejí póry. <sup>[20]</sup>

**Poměr palivo-oxidant:** Při exotermní chemické reakci je poměr palivo-oxidant jedním z nejdůležitějších parametrů, které určují vlastnosti vznikajících práškových produktů, jako např. velikost krystalů, jejich povrchu, morfologie, fáze a shlukovací povaha. Palivo se v praxi k reakci přidává ve 40% přebytku oproti stechiometrickému množství. Palivo většinou přechází do kapalného stavu při relativně nevysokých teplotách (170 -270 stupňů Celsia), kdy může snadno docházet k reakcím s dusičnany . Většina SCS reakcí tak prochází fází vzniku gelu, ve kterémtvoří vznikající plynné zplodiny tenkostěnné bubliny, které potom zajišťují jemnozrnnost a jednotnost produktů. V případě nedostatku paliva by mohlo dojít k nehomogenitě vznikajících částic. Naopak příliš velký přebytek paliva by mohl reakci zpomalovat. Velikost pórů mezi částicemi také závisí jak na tomto poměru, tak na množství uvolňujících se plynů - čím větší množství paliva, tím větší póry. <sup>[20]</sup>

#### Koprecipitace z roztoku

Koprecipitace, neboli spolusrážení, je jednoduchá a lehce reprodukovatelná reakce využívaná k přípravě kovových nanočástic a nanočástic kovových oxidů. Tato metoda sestává z několika základních kroků: chemická reakce (probíhající v přesyceném prostředí), nukleace (tvorba krystalových zárodků), růst a aglomerace (shlukování).

Přesycené prostředí je nutnou podmínkou k tomu, aby začalo docházet ke srážení. Výsledný produkt je díky této podmínce velmi málo rozpustný a je tvořen velmi malými částicemi. Po dosažení dostatečného stupně přesycení se začínají tvořit zárodky krystalů (nukleace). Postupně dochází ke stabilizaci produktu a ten se pak stává téměř nerozpustným. Aglomerací je poté získán výsledný produkt. Pokud tyto jednotlivé kroky probíhají u všech částic zároveň, pak je u výsledného produktu zajištěna monodisperzita. <sup>[21]</sup>

#### Hydrotermální syntéza

V hydrotermálních podmínkách, ve kterých hydrotermální syntézy probíhají, mohou být připraveny různé druhy nanokrystalů reakcí mezi třemi fázemi v autoklávu (kapalina, roztok a pevná látka). Tento druh syntézy závisí jak na reakcích, které probíhají v jednotlivých fázích, tak na mezireakčních fázových přechodech.

Hydrotermální podmínky jsou dány kritickým bodem rozpouštědla, jelikož za těchto podmínek se snižuje jeho povrchové napětí a viskozita, což způsobuje změny chování ostaních látek. Látky, které jsou běžně s tímto rozpouštědlem nemísitelné a v něm nerozpustné, se stávají mísitelnými a rozpustnými - tím dochází ke zvýšení reaktivity ve směsi.<sup>[22]</sup>

#### Mikroemulzní metoda

Mikroemulzní metoda probíhá mezi dvěma vzájemně nemísitelnými latkami a je založená na izotropickém rozptýlení vodné fáze ve formě mikrokapek (1-50 nm) obklopených povrchově aktivní látkou. Tato metoda se také nazývá *reverse micelle method* - metoda převrácených micel. Pokud se dvě identické mikroemulze, které obsahují výchozí sloučeniny, střetnou, spojí a následně rozpojí, pak dochází ke vzniku vysráženého produktu v micelách. <sup>[23]</sup>

V této práci jsou popsány oba druhy metod příravy nano- a mikročástic LuBiO<sub>3</sub>. Jelikož nejsou záznamy o tom, že by kdy byly částice LuBiO<sub>3</sub> v tomto měřítku připraveny, musela být rešerše provedena na směsných oxidech s podobným složením ABO<sub>3</sub>. Při prvních pokusech o přípravu tohoto druhu částic byly využity poznatky z prací věnujících se přípravě sloučeniny FeBiO<sub>3</sub>, přičemž tyto přípravy vždy vedly přes dusičnany vstupních oxidů jako prekurzory. <sup>[24][25]</sup>

### 2.3 Nanovlákna obecně a inkorporace nanočástic do nanovláken

V dnešní době existuje velké množství metod, kterými lze připravovat polymerní nanovlákenné materiály, a ještě více druhů polymerních látek, ze kterých lze nanovlákna vyrábět. Jejich vlastnosti je dále možné modifikovat dalšími sloučeninami jak organického, tak anorganického původu a tím vytvořit funkční kompozity pro různé účely, jak v oblasti medicíny, fyzikálních věd či biologie.<sup>[26]</sup>

### 2.3.1 Příprava polymerních nanovláken

Způsoby přípravy nanovláken v laboratorních podmínkách jsou založené na principu tažení z kapek a slouží spíše k experimentálním účelům. Jedná se např. o zvlákňování "na tyčce". Další metodou přípravy nanovláken je protlačování tryskami. Pro výrobní účely (produkce nanovláken v průmyslovém měřítku) se jako vhodné metody ukázaly metoda "melt-blown" (rozfukování taveniny) a především metoda elektrostatického zvlákňování (electrospinning), která je pro tyto účely nejproduktivnější.<sup>[27]</sup>

Elektrostatické zvlákňování je metoda, která funguje na principu zvlákňování taveniny nebo polymerního roztoku vlivem silného elektrického pole. Takto vznikající vlákna pak mají průměr v řádu desítek až stovek nanometrů. Funkci elektrody mohou plnit např. jehla (trn), struna, váleček či disk.<sup>[28]</sup>



Obrázek 2.10: Obecné schéma aparatury pro elektrostatické zvlákňování (upraveno podle [28]

Metodou elektrostatického zvlákňování mohou být zpracovány materiály, které jsou ochotné tvořit polymerní struktury – polymery a uhlíková vlákna. Pro potřeby této práce byl pro funkci matrice zvolen polymer PVB – polyvinylbutyral, především pro své skvělé vlastnosti jakými jsou velmi nízká toxicita, nízké povrchové napětí a ekonomickou nenáročnost.<sup>[29]</sup>

### 2.3.2 Nanovlákna dopovaná anorganickými sloučeninami

Důležitými parametry při výrobě nanovláken dopovaných kovovými sloučeninami metodou elektrostatického zvlákňování jsou vzájemná rozpustnost a mísitelnost jednotlivých složek – především je nutné zajistit, aby byl kovový prekurzor dobře smáčen, aby se mohl dobře rozptýlit a obalit roztokem polymeru ve vybraném rozpouštědle. Výběr rozpouštědla je určen polymerem - musí polymer rozpouštět, ale také musí mít potřebnou viskozitu, povrchové napětí a elektrický odpor, aby byl vůbec elektrospinning uskutečnitelný. Částice jsou poté během zvlákňování vynášeny polymerem.

Polymerní roztok by měl tedy být volen tak, aby i při polydistribuci částic došlo k obalení větších shluků polymerem a částice se z kompozitního materiálu neuvolňovaly. Velkou roli při tomto procesu hraje kromě velikosti částic i smáčivost či povrchové napětí. <sup>[30]</sup>

Některé zdroje k tématu stínění ionizujícího záření pomocí kompozitních nanomateriálů uvádějí, že velikost může být v tomto ohledu naprosto klíčová. Uvádí se, že tento "size effect" zvyšuje účinnost zeslabování rentgenova záření a nanočástice mohou být v matrici dispergovány více rovnoměrně, navíc s menší tendencí shlukování. Tyto efekty společně přispívají k modifikaci zeslabovacího koeficientu celého kompozitu. <sup>[26]</sup>

Příprava (a následná výroba) těchto kompozitních materiálů metodou elektrostatického zvlákňování by mohla být efektivním a jednoduchým způsobem, jak produkovat nový druh kompozitního materiálu určeného pro stínění ionizujícího záření. <sup>[26]</sup>

# 2.4 lonizující záření a jeho stínění

Pojem ionizující záření označuje souhrnně přenos energie ve formě fotonů nebo energetických částic, jejíž kvanta mají dostatečnou energii k ionizaci atomů a molekul ozářené látky, tzn. k uvolnění elektronů z atomových obalů.

### 2.4.1 Typy ionizujícího záření

Jedním z nejdůležitejších rozlišovacích znaků ionizujícího záření je elektrický náboj, který si nesou jeho částice. Podle způsobu ionizace pak rozdělujeme ionizující záření na **přímo ionizující** a **nepřímo ionizující**. <sup>[31]</sup>

**Přímo ionizující záření** je tvořeno proudem elektricky nabitých částic. Tyto částice při průchodu látkou vytvářejí ionizace po malých intervalech v důsledku energetických impulzů předaných orbitalovým elektronem. Do této skupiny záření řadíme např. záření  $\alpha$  a záření  $\beta$ . <sup>[32]</sup>

**Nepřímo ionizující záření** je produkováno elektricky neutrálními ionizujícími částicemi. Tyto neutrální částice při průchodu látkou nereagují s okolními částicemi, dokud nedojde k jejich vzájemné kolizi. Např. při srážce s elektrony či jádrem dochází k jejich uvolnění z atomové struktury, následně tato částice pokračuje v průchodu látkou a dochází k přeměně nepřímé ionizace na přímou. Do této skupiny řadíme záření  $\gamma$ . <sup>[33]</sup>

Mezi další rozlišovací znaky můžeme zařadit také místo vzniku záření. Ionizující záření může mít původ buď v jaderných reakcích ( $\alpha$ -,  $\beta$ - a  $\gamma$ - záření), nebo v procesech probíhajících v elektronovém obalu (Rentgenové záření).

### Radioaktivita

Radioaktivita je definována jako schopnost atomových jader vyzařovat, přičemž tato schopnost může být přirozená nebo umělá. Přirozená radiokativita je důsledkem přechodu atomových jader z excitovaného kvantového stavu do základního stavu, nebo přechod z excitovaného stavu do stabilnější konfigurace. <sup>[34]</sup>

### Druhy ionizujícího záření

Ionizující záření lze dále ještě rozdělit na **záření tvořící proud hmotných částic** (jádra He, elektrony, pozitrony a neutrony):

- Záření  $\alpha$  (jádra helia)
- Záření  $\beta$  (urychlené elektrony/pozitrony)
- Neutronové záření (proud volných neutronů)

a elektromagnetické záření (proud nehmotných fotonů):

- Záření  $\gamma$
- Rentgenové záření *(elektromagnetické s gamma)*

#### Záření $\alpha$ a jeho interakce s látkou

Záření  $\alpha$  je tvořeno urychlenými jádry heli<br/>a $^4_2 {\rm He}$  ( $\alpha$ částicemi), které vznikají při následující přeměně:

$$^{A}_{Z}X \rightarrow ^{A-4}_{Z-2}X + ^{4}_{2}He$$

Záření  $\alpha$ má oproti jiným druhům záření nejmenší penetrační schopnost - lze jej odstínit listem papíru a ve vzduchu proletí pouze na vzdálenost několika centimetrů. Využití nalézá  $\alpha$ záření např. v hlásičích požáru a při odstraňování statické elektřiny. Typickými  $\alpha$ zářiči jsou  $^{241}\mathrm{Am},\,^{211}\mathrm{Po},\,^{226}\mathrm{Ra}$  a  $^{239}\mathrm{Pu}.$ 

Částice  $\alpha$  jsou velmi hmotné kladně nabité částice a při průchdou látkou velmi rychle ztrácejí svou kinetickou energii v důsledku silné ionizace okolního prostředí. Tento pohyb látkou má v drtivé většině případů zhruba přímočarý charakter a jeho šíření probíhá všemi směry. Nedochází u nich tedy k rozptylu ani vzniku brzdného záření.

#### Záření $\beta$ a jeho interakce s látkou

Záření  $\beta$  je vlastně vysoko<br/>energetický a vysokorychlostní tok elektronů nebo pozitronů, které vznikají při následující  $\beta^+$ , resp.  $\beta^-$  přeměně:

$${}^{A}_{Z} \mathbf{X} \rightarrow {}^{A}_{Z-1} \mathbf{X} + \mathbf{e}^{+} + \nu_{e},$$

$${}^{A}_{Z} \mathbf{X} \rightarrow {}^{A}_{Z+1} \mathbf{X} + \mathbf{e}^{-} + \nu_{e},$$

kde  $\nu_e$  je elektronové neutrino (resp. antineutrino).

Záření  $\beta$  má středně velkou penetrační schopnost a lze jej odstínit např. hliníkovou fólií.  $\beta^-$  záření nachází využití např. v oblasti medicíny při léčbě rakoviny oka nebo kostí.  $\beta^+$  záření je možno využít v pozitronové emisní tomografiii (zobrazovací metoda v medicíně). Kromě medicínského využití se  $\beta$  záření používá při analýzách materiálů. Mezi nejčastěji používané  $\beta^-$  zářiče řadíme <sup>35</sup>S, <sup>63</sup>Ni, <sup>85</sup>Kr, <sup>90</sup>Sr a <sup>204</sup>Tl; častým  $\beta^+$  zářičem je <sup>22</sup>Na. <sup>[10,13]</sup>

Jelikož jsou částice  $\beta$  mnohem méně hmotné, než částice  $\alpha$ , tak je popis působení těchto částic na látku, kterou prochází, mnohem složitější. Kvůli jejich nízké hmotnosti dochází k mnohem většímu množství srážek s atomy a tím dochází k větším výchylkám trajektorie. Interakce mezi  $\beta$  zářením a látkovým prostředím mohou být excitace, ionizace a vznik anihilačního či brzdného záření.

#### Záření $\gamma$ a jeho interakce s látkou

Záření  $\gamma$  je vysoko<br/>energetické elektromagnetické vlnění, jehož frekvence se nacházejí nad 10<sup>19</sup> Hz a jeho vlnová délka pod 0,1 nm. Kvantum tohoto záření se nazývá foton.<br/>  $\gamma$  záření vzniká přechodem jádra z vyšší energetické kvantové hladiny do nižší. Jelikož fotony nemají žádný elektrický náboj, tak mají vysokou penetrační schopnost a k jejich odstínění je třeba materiál z těžkých prvků (např. olovo).<br/>  $\gamma$  záření nachází své využití v oblasti sterilizace (např. medicínských nástrojů), dále odstraňování nádorů, analýze materiálů a výrobě hustoměrů a hladinoměrů. <sup>[14]</sup>

#### Neutronové záření a jeho interakce s látkou

Neutronové záření je tok rychle se pohybujících neutronů. Mezi zdroje tohoto záření můžeme zařadit spontánní štěpení kalifornia $^{252}{\rm Cf}$  podle rovnice

$${}^{252}_{98}\text{Cf} \rightarrow {}^{105}_{42}\text{Mo} + {}^{143}_{56}\text{Ba} + 4 {}^{1}_{0}\text{n}.$$

Dalšími příklady vzniku neutronového záření jsou umělé štěpné reakce nebo termonukleární fúze. Stejně jako gamma záření, ani neutronové záření není vychylováno magnetickým ani elektrickým polem a má velmi vysokou penetrační schopnost (k jeho odstínění se používá např. beton). Nautronové záření se využívá při zkoumání palivových tyčí, analýze materiálových vlastností, spárů a při detekci kovů, jeho hlavní využití však spočívá v jeho funkci při řetězové štěpné reakci v jaderných reaktorech.

Nejčastější interakcí neutronového záření s látkou je tzv. pružný rozptyl. Pružný rozptyl nastává při srážce neutronu s jádrem, přičemž je neutron dočasně zachycen a následně zase emitován a jádro při tomto ději zůstává v neexcitovaném stavu. Dále může docházet k nepružnému rozptylu, který probíhá podobně jako pružný rozptyl, ale dochází zde k excitaci jádra a následnému vyzáření  $\gamma$  záření. <sup>[31]</sup>

#### Rentgenové záření a jeho interakce s látkou

Rentgenové záření je druh elektromagnetického záření s energií odpovídající vlnovým délkám 0,1 až 10 nm (0,1 - 100 keV). Velmi výraznou charakteristikou tohoto druhu záření je schopnost procházet skrz materiály a zobrazovat jejich vnitřní strukturu. Vznik těchto paprsků je důsledkem obráceného fotoefektu - kinetická energie elektronu se přeměňuje na energii fotonu. Tento děj probíhá v tzv. rentgence. Své využití nachází rentgenové záření především v medicíně a krystalografii. <sup>[37]</sup>

Rentgenové záření vzniká interakcí elektronů s látkou, a to ve formě buď charakteristického nebo brzdného záření. Brzdné rentgenové záření vzniká tak, že elektrony s vysokou kinetickou energií pronikají do atomového jádra materiálu anody. V takto silném eketrostatickém poli dochází k prudkému zpomalení elektronu a zakřivení jeho trajektorie. Energie, kterou zde elektron ztratí, je následně vyzářena ve formě fotonů.

Charakteristické záření vzniká tak, že urychlené elektrony předávají svou energii elektronům z vnitřích slupek elektronového obalu anodového materiálu. Tyto elektrony jsou pak excitovány, nebo ionizovány mimo atom, vzniká energie ve formě fotonu. <sup>[37]</sup>

Rentgenové záření interaguje s látkou (podobně jako gamma záření) několika mechanismy, přičemž lze charakterizovat dva typy rozptylu, a to průžný, při kterém se zachovává energie, ale mění se trajektorie (směr) dopadajícího záření, a nepružný, kdy dochází ke změně energie i směru záření. <sup>[38]</sup>

Mechanismy interakce rentgenového záření s látkou:



Obrázek 2.11: Graf energetického rozdělení stínících mechanismů pro rentgenové a gama záření [38]

**Fotoelektrický jev (fotoefekt)** je jev, při kterém foton předává veškerou svou energii elektronu v některé z energetických hladin atomu, přičemž se elektron z atomu odtrhne, jeho místo je zaplněno elektronem z vyšší energetické hladiny a přebytek energie se vyzáří v podobě charakteristického záření. Fotoefekt se projevuje zejména u nižších energií rentgenového záření a v závislosti na složení ozařovaného materiálu roste jeho pravděpodobnost s protonovým číslem Z.<sup>[38]</sup>

**Comptonův rozptyl** je jev, při kterém foton interaguje s volným či slabě vázaným elektronem, odevzdá mu část své energie, čímž se změní jeho trajektorie a následně i vlnová délka. Pravděpodobnost Comptonova rozptylu roste s protonovým číslem Z (a zároveň elektronovou hustotou) a prjevuje se u středních až vyšších energií záření. Tato pravděpodobnost však klesá s rostoucí energií. <sup>[38]</sup>

**Rayleigho rozptyl** je druh nepružného rozptylu, při kterém dochází k excitaci vázaného elektronu v základním stavu. Při jeho návratu z excitovaného stavu zpět do základního se vyzáří foton se stejnou vlnovou délkou, jakou měl původní foton. Pravděpodobnost jevu závisí přímo na protonovém čísle Z. <sup>[38]</sup>

**Vytvoření páru elektron-pozitron** nastává v případě, že k interakci záření s atomem hmoty nastává velmi blízko atomového jádra. PRavděpodobnost jevu roste s vyšší energií fotonu a rostoucím protonovým číslem Z. Elektron se spojuje s pozitronem, čímž vznikají dva fotony, které se z místa vzniku rozletí opačnými směry pryč. <sup>[38]</sup>

Druh interakce rentgenového záření při průchodu látkou závisí na energii, druhu záření a složení absorpční látky. Foton rentgenového záření může interagovat s elektronem vázaným v atomovém obalu, s valenčním či slabě vázaným elektronem na povrchu, nebo s Coulombickými silami kolem jádra atomu. <sup>[38]</sup>

Vzhledem k zadání a potřebám této práce věnuje fyzikální kapitola teoretické části největší pozornost rentgenovému záření. Spektrální pásma těchto dvou druhů záření se překrývají a mají velmi podobnou penetrační schopnost. Hlavním rozdílem mezi nimi je způsob a místo jejich vzniku - rentgenové záření vzniká především v atomovém obalu, naopak gama záření vzniká v jádře.

### 2.4.2 Zeslabování ionizujícího záření a radiační ochrana

Obecně se lze před účinky ionizujícího záření chránit: **časem** - vystavení se záření co možná nejkratší dobu, **vzdáleností** - vzdálit se od zdroje záření a zmírnit tak jeho vliv na organismus, a především **stíněním** - využíváním vhodných prostředků ke stínění.

Když byl na konci 19. století ohlášen objev rentgenova záření, začalo se ionizující záření využívat v nejrůznějších oblastech lidské činnosti. Většinu lidí ani nenapadlo, jaké negativní důsledky na lidský organismus může vystavení záření mít. První oficiální dokument, který obsahoval pravidla pro práci s tímto zářením, byl vydán až po více než 20 letech po tomto objevu.

Prvním materiálem, který byl využit pro výrobu ochranných prvků proti radiaci, bylo **olovo**. Vzhledem ke své efektivnosti a cenové nenáročnosti se olovo používá jako ochranný prostředek dodnes. Olovo je však toxické a má vysokou hustotu, takže obleky obsahující olověné pláty jsou velmi těžké. Dodnes tedy pokračuje snaha o vývoj bezolovnatých ochranných prvků, jelikož ionizující záření je lidmi stále více využíváno. <sup>[37]</sup>

Na sklonku minulého století byl na trh uveden první bezolovnatý kompozitní materiál **Xenolite**. Jedná se o materiál na bázi polymeru, který obsahuje bismut a baryum, a je navržený pro komplexní ochranu před ionizujícím zářením se současným snížením celkové hmotnosti materiálu o 30 % v porovnání s olověnými obleky. Xenolite je na rozdíl od olova plně recyklovatelný a šetrný k životnímu prostředí a dodnes je využíván např. dentisty při ochraně pacientů během rentgenového vyšetření.

V dnešní době je asi nejuniverzálněji využíván materiál **Demron**, který se využívá k výrobě obleků odolávajících extrémním podmínkám (vystavení radiaci, ohni a biologickým a chemickým vlivům). Jde o polymer dopovaný sloučeninami bismutu, wolframu, barya, bóru, titanu, tantalu, thoria a nově také nanostrukturami. <sup>[40]</sup>

Oba výše zmiňované materiály byly vyvinuty jako náhrada za olověné obleky, které mimo svou toxicitu mají další výrazné nevýhody - jejich užívání má za následek ortopedické problémy, především bolesti zad a ramen při dlouhodobém užívání. Dále se jedná o velmi omezené možnosti flexibility materiálu - olověné pláty nejsou dostatečně ohebné a nedají se např. jednoduše ustřihnout.

Abychom byli schopni popsat charakteristické vlastnosti různých materiálů v souvislosti se zeslabováním ionizujícícho záření, je třeba zavést některé zeslabovací veličiny. Pro potřeby této práce byly vybrány zeslabovací délka, lineární zeslabovací koeficient a hmotnostní zeslabovací koeficient.

#### Zeslabovací délka

Zeslabovací délka je definovaná jako hloubka penetrace záření do materiálu, při které je intenzita záření zeslabena na přibližně 37 % původní intenzity. [40]

Pro přibližné porovnání zeslabovacích schopností vstupních oxidů  $Bi_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$  a konečného LuBiO<sub>3</sub> byly vygenerovány grafy (obr. 2.11) závislosti zeslabovací délky na energii použitého záření.



Obrázek 2.12: Graf závislosti zeslabovací délky oxidů  $Bi_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$  a  $LuBiO_3$  na energii rentgenového záření (vypracováno podle [41])

Z grafu je patrné, že jak  $Bi_2O_3$ , tak  $Lu_2O_3$  mají pro určité energie výrazně zvýšené hodnoty zeslabovací délky a tvoří tzv. absorpční hrany. Průběh této závislosti je u sloučneiny  $LuBiO_3$  mnohem hladší. Jelikož cílem této práce je vyrobit materiál který bude mít v mnoha ohledech lepší vlastnosti, než dodnes používané olověné pláty (a olovnaté sloučeniny), na dalším grafu (obr. 2.12) jsou vyobrazeny různé sloučeniny obsahující atomy lanthanoidů v porovnání s průběhem závislosti zeslabovací délky na energii záření čistého olova.



Obrázek 2.13: Graf závislosti zeslabovací délky na energii rtg záření pro směsné oxidy LuBiO<sub>3</sub>, HoBiO<sub>3</sub>, LaBiO<sub>3</sub>, ErBiO<sub>3</sub> a NdBiO<sub>3</sub> v porovnání s olovem (vypracováno podle [41])

Při interpretaci těchto grafů je třeba brát ohleda na to, že lineární zeslabovací koeficient je součtem dvou složek, a to složky součinitele absorbce a součinitele rozptylu (při interakci rentgenova záření s hmotou dochází k obojímu). Oba tito součinitelé jsou přímo úměrné protonovému číslu. Absorpční hrany (obr. 2.13), které můžeme vidět na grafech výše, reprezentují prudký pokles hodnoty zeslabovací délky v místech, kde energie fotonu není dostačující k ionizaci elektronu vnitřních slupek (každá skupina hran znázorňuje jednu ze slupek - K, L, ..). Za každou hranou následnuje rychlý exponenciální vzrůst v závislosti na protonovém čísle. <sup>[38]</sup>



Obrázek 2.14: Popis polohy jednotlivých slupek v grafu závislosti součinitele absorpce na vlnové délce ionizujícího záření (upraveno podle [42])

V této sérii grafů má opět ze zkoumaných sloučenin nejhladší průběh sloučenina LuBiO<sub>3</sub>, která by tím pádem mohla být nejvhodnějším materiálem pro výrobu kompozitního materiálu sloužícího k zeslabování záření.

#### Linerání zeslabovací koeficient $\mu$ a hmotnostní zeslabovací koeficient

Lineární zeslabovací koeficient  $\mu$  je veličina, která popisuje zeslabovací schopnosti materiálu na určitých hodnotách energie záření. Hodnota lineárního zeslabovacího koeficientu lineárně závisí na hustotě materiálu. Normalizací tohoto koeficientu hustotou lze získat hodnotu hmotnostního zeslabovacího koeficientu. Jelikož lineární zeslabovací koeficient  $\mu$  je uváděn s jednotkami  $cm^{-1}$ , po normalizaci jednotkami hustoty lze také odvodit, že hmotnostní útlumový koeficient je uváděn v jednotkách  $cm^2/g$ . Vztah mezi výše zmíněnými veličinami jde následne vyjádřit ve vztahu k intenzitě Beer-Lambertovým zákonem:  $I/I_0 = exp \ [-\mu x]$ , kde I vyjadřuje intenzitu záření po průchodu materiálem,  $I_0$  vyjadřuje počáteční intenzitu záření,  $\mu$  je lineární útlumový koeficient a x je tloušťka materiálu.

Míra zeslabení spočítaná přes hmotnostní útlumový koeficient je velmi užitečným údajem pro popis šíření ionizujícího záření skrz materiál, ale už nepopisuje, co se stane s přijatou energií, proto nepodává kompletní obraz o tom, co přesně se v daném stínícím materiálu při zeslabování děje. <sup>[3]</sup> V grafu závislosti lineárního zeslabovacího koeficientu na energii záření (obr. 2.14) lze vidět porovnání zeslabovacích vlastností dvou vstupních oxidů a směsného oxidu LuBiO<sub>3</sub> v porovnání s olovem.



Obrázek 2.15: Graf závislosti zeslabovací délky na energii rtg záření pro směsné oxidy  $LuBiO_3$ ,  $Bi_2O_3$  a  $Lu_2O_3$  v porovnání s olovem (zpracováno podle [43]

Ze všech výše uvedených teoretických charakteristik se ukazuje směsný oxid LuBiO<sub>3</sub> jako velmi výhodná volba materiálu pro zeslabování ionizujícího záření. Zeslabovací závislosti mají v porovnání se vstupními oxidy a olovem nejvyhlazenější křivky na daných energiích rentgenova záření.

# 3 Experimentální část

### 3.1 Seznam použitých chemikálií a měřících přístrojů

### 3.1.1 Použité chemikálie

Oxid bismutitý  $Bi_2O_3$ , čistý, PENTA CZ Oxid lutecitý  $Lu_2O_3$ , 99,999 % - Cerac Inc., Milwaukee, USA Oxid erbitý  $Er_2O_3$ , 99,99 % - Cerac Inc., Milwaukee, USA Oxid holmitý  $Ho_2O_3$ , 99,99 % - Downs Development Chemicals, Ltd., England Oxid lanthanitý  $La_2O_3$ , 97,5 % - Johnson, Matthey and Co., Ltd., England Oxid neodymitý  $Nd_2O_3$ , 99,9 % - BDH Chemicals, Ltd., England Kyselina dusičná  $HNO_3$ , 65 % - pure, LACH:NER ČR Kyselina citronová  $C_6H_8O_7$ , bezvodá, P. A., LACH:NER ČR Kyselina vinná  $C_4H_6O_6$ , P. A., LACHEMA Neratovice ČR Dusičnan bismutitý, zásaditý, LACHEMA Neratovice ČR Glycin  $CH_5NO_2$ , P. A., LACHEMA Neratovice ČR Amoniak, vodný roztok, 24 % - P. A., PENTA ČR

### 3.1.2 Použité přístoje

#### SEM - Skenovací elektronový mikroskop:

FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus (Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D. - KM TUL) Tescan VEGA3 (doc. Ing. Eva Kuželová Košťáková, Ph.D. - KCH TUL)

#### XRD - Rentgenová difrakce:

X-Ray diffractometer D8 Advance od firmy Bruker AXS, UPCE (*Prof. Ing. Ladislav Koudelka, DrSc., Doc. Ludvík Beneš, CSc*)

X-Ray diffractometer Q/C/Theta, EFG Berlin. TOPTEC Turnov (Ing. David Tomka, Ústav fyziky plasmatu, AVČR)

X-Ray diffractometer X'Pert PRO, VŠCHT (*RNDr. Jaroslav Maixner, CSc. - VŠCHT Praha, RNDr. Otto Jarolímek, CSc. - Crytur s.r.o.*)

#### EDX - Energiově-disperzní analýza:

FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus s kompletní mikroanalytickou sestavou EDS + WDS + EBSD (*Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D. - KM TUL*)

#### TGA - Termogravimetrie:

TGA500, Ta Instruments (Ing. Martin Stuchlik - KCH TUL)

### UV-VIS - Ultraviolet–visible spektroskopie:

### XRF - X-ray fluorescence:

ElvaX II X-ray fluorescence spectrometer (Mgr. Martin Slavík, Ph.D. - KCH TUL)
# 3.2 Charakterizace vstupních oxidů

Oba vstupní oxidy byly před provedením reakcí zobrazeny přes SEM a analyzovány na rentgenové difrakci.



Obrázek 3.1: SEM - Struktura částic oxidu bismutitého  $Bi_2O_3$ 



Obrázek 3.2: SEM - Struktura částic oxidu lutecitého Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Reagující oxidy mají na první pohled velmi odlišnou strukturu (obr. 3.1, obr. 3.2), ale velikost částic je velmi podobná a pohybuje se kolem 10  $\mu$ m.

Rentgenová difrakce vstupních sloučenin (obr. 3.3) ukázala, že Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je čistý bez příměsí a odpovídá kubické krystalové struktuře. U jednoklonného  $Bi_2O_3$  rentgenová difrakce ukázala malou příměs sloučeniny oxid-uhličitanu bismutitého  $Bi_2(CO_3)O_2$ .



Obrázek 3.3: Difraktogram oxidu bismutitého  $Bi_2O_3$  a oxidu lutecitého  $Lu_2O_3$ 

## **3.3 Vybrané způsoby přípravy LuBiO**<sub>3</sub>

V teoretické části této práce byla vypracována rešerše týkající se mimo jiné způsobů přípravy oxidických nanočástic typu ABO<sub>3</sub>.

Jako velmi nevýhodná k přípravě LuBiO<sub>3</sub> se zdá mikroemulzní metoda. Aby reakce v micelách stihla proběhnout dostatečně rychle, musí být obsah mikroemulzních roztoků co nejvíce odlišný (např. reakce kationtů s anionty). Jelikož Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jsou strukturně velmi podobné oxidy, není zaručeno, že by vstupní oxidy reagovaly v poměru 1:1 a ne v jiných stechiometrických poměrech.

Jako nejvhodnější metody pro přípravu LuBiO<sub>3</sub> byly vybrány solid state top-down metoda a z bottom-up metod self-combustion syntéza a koprecipitace.

#### 3.3.1 První pokusy

Během úplně prvních pokusů bylo potřeba zjistit, jak se budou těžké prvky z řady lantanoidů chovat v roztocích prekurzorů pro self combustion synthesis, která byla vybrána jako první metoda přípravy směsného oxidu LuBiO<sub>3</sub>. Prvky v této řadě mají velmi vysokou elektronovou hustotu a z jejich oxidů lze připravit nanočástice, proto se velmi dobře hodí pro stínění ionizujícího záření.

Z dostupných oxidů byly pro první SCS pokusy použity: Oxid lantanitý, oxid neodymitý, oxid holmitý  $Ho_2O_3$ , erbitý  $Er_2O_3$  a oxid lutecitý  $Lu_2O_3$ . Podle následující rovnice byly z těchto oxidů připraveny dusičnany (prekurzory pro SCS):

$$Me_2O_3 + 6 HNO_3 \rightarrow 2 Me(NO_3)_3 + 3 H_2O$$

Po smíchání stechiometrického množství oxdiu a kyseliny dusičné (v mírném přebytku) byla směs zahřáta těsně pod teplotu varu kyseliny tak, aby se oxid v kyselině rozpustil a směs se tak homogenizovala (obr. 3.4, *vlevo*). Jako první palivo pro SCS v tomto případě byl zvolen glycin, který je schopen SCS reakci velmi urychlit. Po přidání paliva vznikly ze směsí La, Nd, Ho a Er barevné tuhé gely, lutecium se rozpouštělo velmi těžko, nakonec se z něj gel připravit nepodařilo a reakce tak byla provedena s kapalnou směsí (obr. 3.4, *vpravo*).

Reakce s glycinem je shrnuta v následující rovnici:

4 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 4 Me(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 30 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> 
$$\rightarrow$$
 4 MeBiO<sub>3</sub> + 27 N<sub>2</sub> + 75 H<sub>2</sub> + 60 CO<sub>2</sub>

V této fázi mohla být provedena vlastní reakce SCS. První reakce kapalného roztoku s luteciem na vařiči proběhla během několika sekund a došlo k úniku produktu mimo kádinku. Proto byly další reakce s ostatními směsemi prováděny v mikrovlnné troubě umístěné do zavřené soustavy kádinek a s jiným složením palivové směsi (obr. 3.5, vlevo)

Reakce s glycinem probíhala velmi rychle a bouřlivě. Proto byla do reakce přidána kyselina citronová pro zpomalení SCS reakce. Při této reakci docházelo ke vzniku dvou různých produktů - jeden černé a druhý žluté barvy (obr. 3.5, *vpravo*).



Obrázek 3.4: Dokumentace přípravy roztoků dusičnanů a jejich následné smíchání s glycinem



Obrázek 3.5: Dokumentace SCS reakce v mikrovlnné troubě a vzniklý dvoubarevný produkt

#### 3.3.2 Solid state top-down metoda

Solid state top-down metoda je ze všech způsobů přípravy nejméně náročná. Oba vstupní oxidy byly smíchány ve stejném stechiometrickém poměru, důkladně rozetřeny v achátové třecí misce a poté žíhány v elektrické peci. Při prvním pokusu bylo žíhání nastaveno s pomalým stoupáním po 10 °C do 770°C, na kterých se teplota ustálila po dobu 2 hodin.

Po žíhání se vzniklý produkt opět homogenizoval v achátové třecí misce a kvůli výskytu jemných hrudek  $Lu_2O_3$  byla směs opět přežíhnuta na 770°C, opět po dobu 2 hodin.

Výsledný produkt měl žlutou barvu a velmi jemnou práškovou strukturu (obr. 3.6).



Obrázek 3.6: LuBiO<sub>3</sub> získaný metodou solid-state top-down

#### 3.3.3 Self-combustion synthesis

SCS metoda byla dříve vyzkoušena na různých oxidech těžkých kovů (viz. kapitola 3.3.1 - První pokusy), při čemž se jako palivo použil glycin. Ten se ukázal být nevhodný pro tento typ reakcí, jelikož reakce s ním probíhala příliš rychle a směs nestačila celá zreagovat. Pro  $Bi_2O_3$  a  $Lu_2O_3$  byly vybrány organické sloučeniny s pomalejším průběhem SCS - kyselina citronová a kyselina vinná. Pro lepší rozpouštění byla vyzkoušena i varianta s přídavkem amoniaku.

Reakce probíhaly (a množství reaktantů bylo spočteno) podle následujících rovnic:

Rovnice reakce oxidů s kyselinou dusičnou za účelem vzniku dusičnanů:

$$\operatorname{Bi}_2O_3 + 6 \operatorname{HNO}_3 \rightarrow 2 \operatorname{Bi}(\operatorname{NO}_3)_3 + 3 \operatorname{H}_2O$$
  
 $\operatorname{Lu}_2O_3 + 6 \operatorname{HNO}_3 \rightarrow 2 \operatorname{Lu}(\operatorname{NO}_3)_3 + 3 \operatorname{H}_2O$ 

Rovnice reakce dusičnanů s čistou kyselinou citronovou:

$$\mathrm{Bi}(\mathrm{NO}_3)_3 + \mathrm{Lu}(\mathrm{NO}_3)_3 + 3 \ \mathrm{C_6H_8O_7} \rightarrow \mathrm{Lu}\mathrm{BiO_3} + 3 \ \mathrm{N_2} + 12 \ \mathrm{H_2} + 18 \ \mathrm{CO_2}$$

Rovnice reakce dusičnanů s čistou kyselinou vinnou:

$$2 \operatorname{Bi}(\operatorname{NO}_3)_3 + 2 \operatorname{Lu}(\operatorname{NO}_3)_3 + 15 \operatorname{C}_4\operatorname{H}_6\operatorname{O}_6 \rightarrow 2 \operatorname{LuBiO}_3 + 6 \operatorname{N}_2 + 45 \operatorname{H}_2 + 60 \operatorname{CO}_2$$

Přídavek amoniaku ke kyselině citronové a kyselině vinné:

$$C_6H_8O_7 + NH_3 \rightarrow C_6H_{11} NO_7$$
  
 $C_4H_6O_6 + NH_3 \rightarrow C_4H_9NO_6$ 

Rovnice reakce dusičnanů s kyselinou citronanem amonným:

$$2 \operatorname{Bi}(\operatorname{NO}_3)_3 + 2 \operatorname{Lu}(\operatorname{NO}_3)_3 + 6 \operatorname{C}_6\operatorname{H}_{11}\operatorname{NO}_7 \to 2 \operatorname{LuBiO}_3 + 9 \operatorname{N}_2 + 33 \operatorname{H}_2 + 36 \operatorname{CO}_2$$

Rovnice reakce dusičnanů s kyselinou vinanem amonným:

4 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 4 Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 30 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>6</sub> 
$$\rightarrow$$
 4 LuBiO<sub>3</sub> + 27 N<sub>2</sub> + 135 H<sub>2</sub> + 120 CO<sub>2</sub>

Podle těchto rovnic byly nejprve připraveny prekurzory rozpuštěním obou oxidů v kyselině dusičné za stálého ohřevu a míchání. Kyselina dusičná zde byla přidána v přebytku přibližně 40 %, jelikož při zahřívání těká, rozkládá se a při jejím nedostatku by mohlo dojít k výrazné polydistribuci částic. Směs dusičnanů byla následně smíchána se stechiometrckým množstvím paliva (kyselina citronová/vinná), roztok byl zahuštěn a vzniklá směs byla ponechána zreagovat mechanismem combustion synthesis při zahřívání v mikrovlnné troubě (popř. zahřátím na elektrickém vařiči či slunečním světlem soustředěným na vzorek lupou).



Obrázek 3.7: Vypalování LuBiO<sub>3</sub> pomocí usměrněného slunečního světla

V této fázi měl výsledný produkt obvykle dvě různě barevné složky - žlutou a černou. Aby byl produkt homogenizován a dostatečně zreagován, byl důkladně rozetřen v achátové třecí misce a v keramickém kelímku umístěn do elektrické pece. V elektrické peci probíhalo žíhání s pomalým vzestupem a ustálením na 770 °C, což je teplota, při které se Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachází v  $\delta$  formě a je tedy v ideálním prostrovém uspořádání pro zreagování s luteciem.

V konečné fázi byl LuBiO<sub>3</sub> ještě jednou důkladně rozetřen v achátové třecí misce, aby došlo k rozdrcení největších shluků částic a rozmělnění vzniklého práškového produktu. U této metody byl pozorován nepatrný rozdíl mezi produktem připraveným pomocí reakce s kyselinou citronovou a kyselinou vinnou - reakce s kyselinnou vinnou vedla na tmavší produkt (obr. 3.8.)



Obrázek 3.8:  $LuBiO_3$  prášek připravený metodou self combustion synthesis s kyselinou vinnou jako palivem

#### 3.3.4 Koprecipitace

V této metodě přípavy nanočástic LuBiO<sub>3</sub> byly v první fázi připraveny dusičnany obou vstupních oxidů jejich rozpuštěním v kyselině dusučné podle rovnice **reakce** oxidů s kyselinou dusičnou:

$$\operatorname{Bi}_2O_3 + 6 \operatorname{HNO}_3 \rightarrow 2 \operatorname{Bi}(\operatorname{NO}_3)_3 + 3 \operatorname{H}_2O$$
  
 $\operatorname{Lu}_2O_3 + 6 \operatorname{HNO}_3 \rightarrow 2 \operatorname{Lu}(\operatorname{NO}_3)_3 + 3 \operatorname{H}_2O$ 

Roztok obou dusičnanů byl p<br/>yl postupně přikapáván z byrety do kádinky umístěné na magnetické míchačce (700 mph), která obsahovala stechiometrické monožství vodného roztoku amoniaku s mírným přebytkem. Při dopadu kapky roztoku dusičnanů do roztoku NH<sub>4</sub>OH docházelo k následující reakci:

$$\mathrm{Bi}(\mathrm{NO}_3)_3 + \mathrm{Lu}(\mathrm{NO}_3)_3 + 6 \mathrm{NH}_4\mathrm{OH} \rightarrow \mathrm{Bi}(\mathrm{OH})_3 + \mathrm{Lu}(\mathrm{OH})_3 + 6 \mathrm{NH}_4(\mathrm{NO}_3)_3$$

Tímto procesem docházelo k tvorbě bílé sraženiny, která byla následně oddělena od přebytečného vodného roztoku. Sraženina byla následně umístěna přes noc do sušičky při těplotě 100 °C, čímž vznikla mléčně bílá tvrdá pasta (Obr. 3.9.). Ta byla umístěna do elektrické pece a zahřívána až do teploty 770 °C s dlouhým stoupáním a schodky na 210 °C a 300 °C, aby nedošlo k rychlé reakci a úniku sloučeniny mimo keramický kelímek. Při schodku kolem 300 °C byla směs rozetřena v achátové třecí misce a vrácena zpět do pece (Obr. 3.10.). Tato poslední fáze přípravy nanočástic LuBiO<sub>3</sub> probíhala podle následující rovnice:

$$\operatorname{Bi}(\operatorname{OH})_3 + \operatorname{Lu}(\operatorname{OH})_3 \to \operatorname{LuBiO}_3 + 3 \operatorname{H}_2\operatorname{O}$$



Obrázek 3.9: Vznik sraženiny při koprecipitaci a její následné vysušení



Obrázek 3.10: Úprava vysušené pasty a výsledný práškový produkt LuBiO<sub>3</sub>

# **3.4** Inkorporace nanočástic LuBiO<sub>3</sub> do nanovláken

K vytvoření nanotextilie s inkorporovanými částicemi LuBiO<sub>3</sub> byl vybrán polymerní roztok PVB - polyvinylbutyralu. Nano- a mikročástice LuBiO<sub>3</sub> připravené různými metodami byly rozpuštěny v odpovídajícím množství etanolu. Aby došlo k rozbití velkých shluků, které vznikly při žíhání v konečné fázi přípravy částic, byl tento roztok vystaven ultrazvuku při 35 procentech amplitudy maximálního výkonu 500 W. Po rozbití bylo do roztoku částic v etanolu přidáno určité množství PVB. Výsledkem byl viskózní polymerní roztok, který byl následně připraven na zvlákňování.

Aby bylo možné ověřit zda bude připravený roztok vůbec možné zvláknit, byl polymerní roztok odzkoušen bezjehlovou metodou elektrostatického zvlákňování "na tyčce" (obr. 3.11). Tento první pokus byl proveden s roztoky, které obsahovaly poměr 1:3 hmotnostních dílů polymeru ku prášku.

Z obrázku 3.11 (vlevo) je patrné, že vzhledem ke své velké hmotnosti mají hrubší částice sklon sedimentovat. Nejsvětlejší roztok (vpravo) obsahující částice připravené metodou solid-state potvrzuje předpoklad, že tyto částice mají ze všech metod přípravy největší velikost, tvoří shluky a proto jsou těžké a sedimentují.



Obrázek 3.11: Příprava polymerního roztoku s částicemi LuBiO<sub>3</sub> (vlevo) a jeho následné zvláknění "na tyčce" (vpravo)

Výsledek prvního zvlákňování lze vidět na obrázku 3.12. V místech, kde se nenachází žádné nerovnosti povrchu horní elektrody, se vytvořila rovnoměrná vrstva jemně nažloutlé textilie.



Obrázek 3.12: Výsledek zvláknění polymerního roztoku s obsahem  $LuBiO_3$  - solid-state metoda (pravo) a SCS metoda (vlevo)

Jakmile bylo jisté, že polymerní roztok s částicemi LuBiO<sub>3</sub> lze zvláknit, byl polymerní roztok připraven ve více koncentracích a množství dostatečném ke zvláknění v nanospideru na drátu se zásobníkem.

# 3.5 Charakterizace produktů

#### 3.5.1 Produkty z prvních pokusů

Při prvních pokusech byly kromě reakcí  $Bi_2O_3$  a  $Lu_2O_3$  prováděny také reakce s  $La_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$  a  $Nd_2O_3$ . Produkty těchto pokusů byly charakterizovány pomocí SEM a EDS analýzy, aby byla zjištěna velikost takto připravených částic a jejich prvkové složení.



Obrázek 3.13: SEM snímky HoBiO<sub>3</sub> (vlevo) a LaBiO<sub>3</sub> (vpravo)



Obrázek 3.14: SEM snímky ErBiO<sub>3</sub> (vlevo) a NdBiO<sub>3</sub> (vpravo)

SEM zobrazení připravených produktů ukázalo, že se skutečně podařilo připravit nanočástice o průměrné velikosti cca 100 nm. Ve struktuře těchto práškových materiálů je možné vidět póry charakteristické pro SCS reakci - v místech, kde docházelo k uvolňování plynů zůstávají dutinky ve struktuře. Částice jsou ovšem viditělně slepené a zůstává otázkou zda by bylo možné tyto slepené sturktury nějakým způsobem rozbít.

EDX analýza (viz. Příloha A) byla pro jednotlivé sloučeniny nastavená tak, aby zobrazovala prvkové rozložení v atomárních procentech. Podle poměru mezi atomy Me:Bi byly podle *Tabulky 2.3* ze str. 15 odhadnuty přibližné vzorce připravených sloučenin. Zjištěná data byla zpracována do následující *Tabulky 3.1*:

Vzorek	Prvek	Série	Atomic %	Přibližný poměr Me:Bi	Nejbližší možný vzorec
$\mathrm{NdBiO}_3$	Ο	К	47,31		$\mathrm{NdBiO}_3$
	Nd	L	29,77	1:1	
	Bi	М	22,91		
HoBiO <sub>3</sub>	0	К	40,93	1:1	HoBiO <sub>3</sub>
	Ho	L	$^{32,3}$		
	Bi	М	26,77		
ErBiO <sub>3</sub>	0	К	26.29		$\mathrm{Er}_{2}\mathrm{BiO}_{2}$
	Er	L	42.60	2:1	
	Bi	М	23.71		
LaBiO <sub>3</sub>	0	K	46.59	1:1	LaBiO <sub>3</sub>
	La	L	26.52		
	Bi	М	26.90		

Energiově - disperzní analýza EDX:

Rentgenová difrakce XRD:

Vzorek		Stechiometrický vzorec	
$\mathrm{NdBiO}_3$	R-3m	Rhombohedrální	$Nd_{0.675}Bi_{2.325}O_{4.5}$
$\mathrm{HoBiO}_3$	Fm-3m	Kubická	${ m HoBiO_3}$
${ m ErBiO_3}$	Fm-3m	Kubická	${ m ErBiO_3}$
$LaBiO_3$	R-3m	Rhombohedrální	La <sub>0.225</sub> Bi <sub>0.775</sub> O <sub>1.5</sub>

Tabulka 3.1: Tabulka shrnující výsledky EDX a XRD analýzy v porovnání s tabelovanými hodnotami

Rentgenová difrakce (viz. Příloha A) je také shrnuta v *Tabulce 3.1 (dole)*. U vzorku s označením NdBiO<sub>3</sub> zreagovalo jen zrhuba poloviční množství vstupních oxidů. Ve 40 % ukázala XRD přítomnost rhombohedrální sloučeniny Nd<sub>0,675</sub>Bi<sub>2,325</sub>O<sub>4,5</sub>. Zbylých 30 % tvoří BiO<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 30 % tvoří Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Oxid erbitý a bismutitý zreagovaly podle XRD v celém svém obsahu a výsledkem je ErBiO<sub>3</sub>. HoBiO<sub>3</sub> se ve směsi nachází společně s přebytečným Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Z oxidu lanthanitého vzešla sloučenina La<sub>0,225</sub>Bi<sub>0,775</sub>O<sub>1,5</sub> a zbývajících 40 % tvoří BiO<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 3.5.2 Produkty solid state top-down metody

Metoda solid-state je na první pohled ze zkoumaných metod ta nejjednodušší, proto by bylo velmi žádoucí, kdyby se ukázala jako funkční. Nicméně rentgenová difrakce ukázala, že se jedná o směsný oxid s jinou strukturou, než je požaovaný LuBiO<sub>3</sub>.



Obrázek 3.15: Difraktogram LuBiO<sub>3</sub> (měřeno na UPCE)

Výsledný produkt, jehož přibližný vzorec je podle difrakce (obr. 3.15, další grafy viz. příloha) Lu<sub>0,5</sub>Bi<sub>1,5</sub>O<sub>3</sub> (což se podle *Tabulky 2.3* ze str. 16 blíží vzorci Lu<sub>0,67</sub>Bi<sub>1,33</sub>O<sub>3</sub>), má kubickou krystalovou sturkturu (na rozdíl od předpvídané klencové). Jelikož byly oxidy smíchány v poměru 1:1, zůstává podle vzorce ve směsi nezreagovaný oxid lutecitý Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jemuž odpovídají i některé difrakční čáry. Ve výsledném produktu se tedy nachází 67 % bismutu a 33 % lutecia.

Stejně jako předchozí produkty, tak i částice připravené metodou solid-state byly charakterizovány pomocí SEM a EDS analýzy, aby byla zjištěna velikost těchto částic a jejich prvkové složení.

Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu (obr. 3.16) ukázaly, že některé částice jsou opravdu v rozměrech do 100 nm (tedy je můžeme považovat za nanočástice), na druhou stranu je zde nemalé množství částic, které se pohybují v řádech mikrometrů. U této metody očividně dochází k velké polydistribuci velikostí částic, navíc jsou částice spečené ve velkých kusech a nejspíš by šly jen těžko oddělit.



Obrázek 3.16: SEM snímky oxidu LuBiO<sub>3</sub> připraveného solid-state metodou při zvětšní 25 kx (vlevo) a 50 kx (vpravo)

Další provedenou analýzou u solid-state vzorku byla energiově-disperzní analýza EDX (obr. 3.19). Rozložení prvků ve vzorku ukazuje více jak dvojnásobný přebytek lutecia vůči bismutu, což může být dáno výše zmíněným jevem, kdy při této metodě přípravy všechno lutecium s ${\rm Bi}_2{\rm O}_3$  nezreaguje a zůstává volné (zde by mohlo vysvětlovat tento přebytek).



Obrázek 3.17: EDX analýza LuBi $O_3$  připravneného metodou solid-state

#### 3.5.3 Produkty self-combustion synthesis

Částice připravené metodou self-combustion synthesis byly také charakterizovány pomocí SEM a EDS analýzy, aby byla zjištěna velikost těchto částic a jejich prvkové složení.



Obrázek 3.18: SEM snímky oxidu LuBiO<sub>3</sub> připraveného metodou self-combustion synthesis s kyselinou citronovou jako palivem při zvětšní 25 kx (vlevo) a 50 kx (vpravo)

Ze SEM snímků jde velmi dobře vidět, že částice připravené metodou bottom-up mají mnohem užší distribuci velikostí, a drtivá většina z nich se pohybuje pod 100 nm. Ve struktuře částic připravených s kyselinou citronovou jako palivem lze vidět zbytky vzduchových bublin z gelové fáze, přimemž tloušťka těchto vrstev je skutečně pouze několik nanočástic v řádu stovek nanometrů.



Obrázek 3.19: SEM snímky oxidu  $LuBiO_3$  připraveného metodou self-combustion synthesis s kyselinou vinnou jako palivem při zvětšní 25 kx (vlevo) a 67 kx (vpravo)

Částice připravené s vinnou kyselinou naopak tvoří spíše shluky, než vrtstvy. Tyto shluky jsou veliké v řádu několika mikrometrů a částice nejsou v takových strukturách tak pevně uchyceny, jako tomu bylo u předešlých dvou metod - shluky by tedy mělo být mnohem jednodušší rozbít.

EDS analýza (viz. Příloha C) zjistila odlišné procentuální rozložení prvků v daném místě na vzorku. Produkt SCS s kyselinou citronovou jako palivem obsahuje podle EDX zhruba 25% Bi, 38 % Lu a 37 % O. Produkt SCS s kyselinou vinnou jako palivem obsahuje podle EDX zhruba 6% Bi, 67 % Lu a 27 % O.

U vzorků produktů SCS metody byla také provedena rentgenová difrakce. Tato metoda charakterizace ukázala, že použité palivo při SCS reakci má poměrně velký vliv na strukturu vznikajícího produktu.



Obrázek 3.20: Porovnání difrakce SCS - kyselina citronová jako palivo (červená) a kyselina vinná jako palivo (žlutá)(měřeno v Turnově)

Na první pohled lze z difraktogramu (viz. Příloha C) produktu SCS metody s kyselinou vinnou jako palivem vidět, že se jedná o velmi čistou látku. Difrakční peaky naznačují, že se jedná o stejnou sloučeninu, která vznikla postupem solid-state, tedy Lu<sub>0,5</sub>Bi<sub>1,5</sub>O<sub>3</sub> v kubické krystalické struktuře. Velký rozdíl je však v jejich čistotě.

#### 3.5.4 Produkty koprecipitace

Také částice připravené koprecipitací byly charakterizovány pomocí SEM a EDS analýzy, aby byla zjištěna velikost těchto částic a jejich prvkové složení. Na SEM snímcích lze vidět strukturované shluky částic, které se velikostně pohybují pod hranicí 100 nm. Povrch shluků je velmi členitý a na rozdíl např. od útvarů, ve kterých jsou uspořádané částice připravené SCS metodou s kyselinou citronovou jako palivem, koprecipitační částice půjdou pravděpodobně velmi dobře oddělit např. ultrazvukem.



Obrázek 3.21: SEM snímky oxidu LuBiO<sub>3</sub> připraveného koprecipitací při zvětšní 25 kx (vlevo) a 50 kx (vpravo)

Podle EDX analýzy koprecipitačního produktu se ve zkoumaném místě ve vzorku nachází lokálně přebytek lutecia, kterého je ve sloučenině 35 %, bismut v množství 25 % a kyslík 40 % (viz. Příloha D).

XRD analýza (obr. 3.22) ukázala, že ve směsi se nachází přibližně 90 % jedné sloučeniny, která se svou strukturou podobá kubickému směsnému oxidu Ce<sub>0,6</sub>Lu<sub>0,4</sub>O<sub>1,8</sub>. Tato sloučenina obsahuje jednu krystalickou kubickou fázi s mřížkovým parametrem a  $\approx 5,4$  Å. Žádná ze struktur obsahující prvky Bi-Lu-O této struktuře neodpovídá. Zbylých cca 10 % tvoří volý nezreagvaný Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Obrázek 3.22: XRD

#### 3.5.5 Produkty elektrostatického zvlákňování

Produkty elektrostatického zvlákňování byla řada vzorků PVB nanovlákenná netkaná textilie s obsahem LuBiO<sub>3</sub> nanočástic. Na obsahu těchto částic závisí jak barevnost textilie, tak její schopnost zeslabovat záření. V průběhu všech pokusů se podařilo vyzkoušet zvlákňování polymerních roztoků s částicemi ze všech metod přípravy. Nejlépe se však v roztoku chovaly částice připravené metodou koprecipitace (byly nejměnší a tudíž tvořily nejmenší shluky), zároveň jich bylo připraveno největší množství, proto bylo z těchto částic možné připravit roztok v dostatečném množství na to, aby mohl být následně zvlákněn v Nanospideru.



Obrázek 3.23: Výsledný produkt - PVB nanovlákenná netkaná textilie s obsahem  $LuBiO_3$  částic poměru 1:1 vůči polymeru



Obrázek 3.24: Výsledný produkt - PVB nanovlákenná netkaná textilie s obsahem LuBiO<sub>3</sub> částic poměru 3:1 vůči polymeru



Obrázek 3.25: Výsledný produkt - PVB nanovlákenná netkaná textilie s obsahem LuBiO<sub>3</sub> částic poměru 8:1 vůči polymeru

Prvním krokem charakterizace těchto produktů bylo zobrazení na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Ze SEM snímků (obr. 3.28) lze velmi dobře pozorovat, že přestože metodou solid-state byly připraveny částice ve shlukách o velikosti v řádech několika mikrometrů, jsou velmi dobře uchycené v polymeru, většina z nich je jím zcela obalená. Na snímku BSE (vpravo) se zobrazují i velmi malé částice uvnitř polymerních PVB nanovláken.



Obrázek 3.26: SEM: PVB nanotextilie s obsahem SS částic v poměru 3:1, 15 kx

Z porovnání SEM snímků (obr. 3.25, obr. 3.26) nanovláken obsahujících koprecipitační a SCS částice se snímky solid-state částic (obr. 3.28), vidíme, že částice připravené chemickou cestou tvoří méně shluků a uvnitř nanovláken se jich nachází mnohem více. Shluky jsou také mnohem člěnitější a díky tomu nejspíš i mnohem lépe obalené polymerem.



Obrázek 3.27: SEM: PVB nanotextilie s obsahem SCS částic v poměru 3:1, 15 kx



Obrázek 3.28: SEM: PVB nanotextilie s obsahem koprecipitace částic v poměru 1:1 (vlevo) a 3:1 (vpravo) při zvětšení 10 kx

Jelikož byla při zvlákňování zaznamenána sedimentace částic v polymerním roztoku, byla u těchto zvlákněných produktů provedena termogravimetrická analýza TGA (viz. Příloha E). TGA byla provedena u vzorku získaného zvlákněním polymerního roztoku s poměrem 1:1 a 3:1 koprecipitačních nanočástic a u vzorku 1:1 se solid-state částicemi. Produkty koprecipitace skončily při 650 °C na 24 % a 59 %. TGA solid-state poroduktu v nanotextilii ukázaly 650 °C zůstatek 38 %.

# 3.6 Toxicita a další vlastnosti nanotextilie dopované částicemi LuBiO<sub>3</sub>

#### **3.6.1** Toxicita nanočástic LuBiO<sub>3</sub>

Jelikož by tento typ částic mohl být využíván v mnoha oblastech lidské činnosti, byly připravené nanočástice směsného oxidu LuBiO<sub>3</sub> a samostatně také jeho vstupních oxidů testovány na antibakteriální vlastnosti. Testovanými organismy byly bakterie Escherichia coli (EC). Roztoky s nanočásticemi byly bakteriím podán ve třech různých koncentracích, a to 0,02 g/l, 0,2 g/l a 1 g/l. Testování probíhalo po dobu 24 hodin při teplotě 37 °C. Antibakteriální vlastnosti byly hodnoceny na základě intenzity růstu bakterií na agaru.

Při vyšších koncentracích (1 g/l a 0,2 g/l) docházelo u nanočástic Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> k nekompletní inhibici růstu bakterií, při nejnižší koncentraci (0,02 g/l) není inhibice zaznamenána vůbec. u oxidů LuBiO<sub>3</sub> a Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebyla inhibice pozorována při žádné z koncentrací.

#### 3.6.2 Prodyšnost a pevnost PVB-LuBiO<sub>3</sub> nanovláken

Jelikož primárním využitím vyvíjené nanotextilie by měla být funkční vrstva ochranného obleku, bylo třeba zhodnotit prodyšnost a pevnost této látky. Prodyšnost jedné vrstvy LuBiO<sub>3</sub> nanotextilie byla změřena na 57,19 l/m<sup>2</sup>/s. což je mezi nanovlákennými vrstvami hodnoceno jako velmi dobrá prodyšnost. S přibývajícím počtem vrstev ale prodyšnost exponenciálně klesá (obr. 3.29):



Obrázek 3.29: Závislost prodyšnosti na rostoucím počtu vrstev

Pevnost této textilie je dle očekávání velmi nízká (8 kPa), stejně jako většina nanovlákených tenkých vrstev. Částice LuBiO<sub>3</sub> tedy mechanické vlastnosti nijak nemění. Pro zvýšení pevnosti se doporučuje zvýšit počet vrstev (byl zaznamnenán lineární růst pevnosti v závislosti na počtu vrstev) či úprava laminací.

# **3.7** Zeslabování záření pomocí nanotextilie dopované LuBiO<sub>3</sub>

Název této práce jasné sděluje, že výsledkem všech výše uvedených postupů a charakterizací by měla být netkaná nanovlákenná textilie s jistým obsahem částic LuBiO<sub>3</sub>, které dohromady vytvoří kompozitní flexibilní materiál, který by primárně sloužil ke stínění ionizujícího (a především rentgnenového) záření. Sestavení aparatury vhodné k přesněmu měření zeslabvacích veličin by nejspíše vydalo na samostatnou kvalifikační práci, proto bylo potřeba najít nednodušší způsob, jakým zjistit funkčnost připraveného materiálu v oblast stínění záření. Jelikož primárně se tato práce zabývá stíněním rentgenového záření, byla tato poslední z řady charakterizací provedena na místě možného využití - na nemocničním rentgenu.

Připravené kusy nanovlákenné textilie s obsahem nanočástic LuBiO<sub>3</sub> byly naskládány v různých počtech vrstev na sebe a snímány na rentgenu:



Obrázek 3.30: Rentgenový snímek zobrazující zesabování záření

#### Pozn.: Snímání bylo provedeno při 160 mGy.cm<sup>2</sup>, napětí 50kV a proudu 250 mA.

Ze snímku lze pozorovat, že míra zeslabení významně závisí na koncentraci částic v polymeru. Na rentgenovém snímku má pět vrstev textilie s koncentrací částic 3:1 zhruba stejný efekt, jako jedna vrstva textilie o koncentraci 8:1. Podle snímku lze také odhadovat, že k úplnému odstínění by mohlo stačit 30-35 vrstev textilie o koncentraci 8:1. Samozřejmě se nabízí možnost zvýšit koncentraci částic v polymerním roztoku.

# 4 Diskuze výsledků a závěr

V této práci byly nejprve odzkoušeny tři metody přípravy oxidických nanočástic s cílem připravit směsný oxid LuBiO<sub>3</sub>.

Nejjednodušší metodou přípravy byla jednoznačeně **solid-state metoda**, která je řazena do fyzikálních top-down příprav. Tato metoda je časově i potřebným vybavením nenáročná, avšak nevede k výslednému produktu LuBiO<sub>3</sub>, nýbrž ke kubické sloučenině Lu<sub>0,67</sub>Bi<sub>1,33</sub>O<sub>3</sub>, přičemž při přípravě zůstává ve směsi nezreagovaný Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tato metoda byla provedena na základě práce profesroky Šulcové z roku 2010 <sup>[16]</sup>. Autorka této práce v elektronické komunikaci potvrdila, že tímto postupem nelze získat produkt s požadovanou stechiometrií Bi:Lu - 1:1.

Částice připravené solid-state metodou vznikají ve velké škále velikostí, dochází u nich tedy k polydistribuci a jedná se spíše o mikročástice. Přes tyto nedostatky se z částic podařilo vytvořit nanovlákennou vrstvu, přičemž většina částic je zcela obalena polymerem a je tedy pevně ukotvena ve struktuře polymerních vláken.

V případě solid-state metody můžeme hovořit o nejefektivnějším způsobu přípravy směsných oxidů - tato metoda byla totiž ze všech nejvýtěžnější.

Další provedenou metodou přípravy oxidických nanočástic byla **Self-combustion** synthesis (SCS). U této metody byly odzkoušeny různé druhy paliv - kyselina citronová, kyselina vinná, glycin a močovina. Reakce s močovinou poskytla nejhorší produkt - částice tvořily pevně vázané slepencové struktury. Glycin fungoval v těchto reakcích velmi bouřlivě a rychle, směs tedy nestihla dostatečně zreagovat v celém svém objemu. Velmi slibnými palivy se zdají být kyslina citronová a kyselina vinná. Syntézy za použití obou druhů paliv vedly k relativně jednotným produktům velikostně v řádech desítek až stovek nanometrů, u kyseliny vinné však rentgenová difrakce ukázala nejmenší podíl nečistot a proto byla vyhodnocena jako nejpříznivější palivo pro SCS reakci.

Rentgenová difrakce ukázala, že vznikající produkt má také odlišnou stechiometrii. Analyzovaný prášek, který vznikl s kyselinnou vinnou jako palivem, ukázal podobnou strukturu jako měl produkt solid-state, tedy kubický Lu<sub>0,67</sub>Bi<sub>1,33</sub>O<sub>3</sub>. Difraktogram porovnávající kyselinu vinnou a kyselinu citronovou (obr. 3.20) však naznačuje, že se jedná o odlišnou strukturu.

Výtěžek SCS reakce byl bohužel nejnižší. Příprava nanočástic touto cestou je velmi časově náročná, samotná příprava dusičnanových prekurzorů trvala v řádech hodin. Další nevýhodou je skutečnost, že tyto částice mohou být připraveny pouze v malých navážkách, u většího množství směsi už hrozí, že nezreaguje celá, nebo naopak zeaguje tak bouřlivě, že poničí celou aparaturu. Byly odzkoušeny tři postupy dodání počáteční energie samozápalné směsi - elektrická ploténka, mikrovlnná trouba a lupa fokusující sluneční paprsek. Nejrychlejším způsobem byla mikrovlnná trouba, nejsnadnější regulaci pak poskytoval sluneční paprsek.

Třetím vyzkoušeným způsobem přípravy LuBiO<sub>3</sub> byla **koprecipitace**. Spolusrážecí reakce byla provedena ve dvou variantách, poprvé bez ultrazkuvu, podruhé s ultrazvukem, avšak na SEM snímcích mezi těmito dvěma není patrný žádný rozdíl. Částice připravené koprecipitací byly nejjemnější a v nejužší distribuci velikostí. Větší shluky těchto částic se podle snímků ze SEM zdály být velmi členité a nejvhodnější k rozbití a následné přípravě polymerního PVB/LuBiO<sub>3</sub> roztoku, z tohoto důvodu se roztoky s těmito částicemi nechaly zvláknit na Nanospideru.

Doba přípravy koprecipitačních částic a její náročnost zaujímá mezi těmito třemi metodami prostřední místo. Nejdelší část přípravy tvoří příprava dusičnanů. Krystalová struktura a stechiometrie tohoto produktu je ale stále nejasná. Rentgenová difrakce tomuto produktu nedokázala přiřadit žádnou z karet, nejpodobnější nalezenou strukturou je ale Ce<sub>0,6</sub>Lu<sub>0,4</sub>O<sub>1,8</sub>. Analyzovaný prášek obsahuje jednu krystalickou kubickou fázi s mřížkovým parametrem a  $\approx 5,4$  Å, a žádná ze struktur obsahující prvky Bi-Lu-O této struktuře neodpovídá. Zbylých 10 % směsi tvoří volný nezreagovaný Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Z množství provedených analýz lze jednoznačně říci, že žádná z těchto tří metod nevede k přípravě sloučeniny LuBiO<sub>3</sub>. Poměrem mezi luteciem a bismutem se jí asi nejvíce blíží sloučenina připravená koprecipitací. Na druhou stranu se podařilo připravit směsné oxidy, které v sobě obsahují jak lutecium, tak bismut, jsou relativně snadno zvláknitelné v roztoku s PVB a podle rešerše skýtají velké množství dalších využití.

Ve velkovýrobním měřítku se nabízí výroba směsných oxidů nejjednodušií metodou, a to solid-state, s následnou úpravou rozměrů částic mletím či roztříděním podle velikosti sedimentací. Jak je z této práce patrné, větší velikost částic připravených touto metodou - někdy až v řádu mikrometrů - nebrání jejich vpravení do nanovláken.

Pro co největší čistotu připravené sloučeniny se hodí metoda self-combustion synthesis s kyselinou vinnou jako palivem. Tato a koprecipitační metoda vede na nejjemnější částice, ovšem bylo by třeba zjistit, o jakou sloučeninu se v případě koprecipitace přesně jedná a jaké jsou její stechiometrické poměry mezi luteciem a bismutem.

Vstupní oxid LuBiO<sub>3</sub> použitý pro přípravu směsného oxidu LuBiO<sub>3</sub> je velmi drahý, proto by tato sloučenina nejspíš neměla využití v oblastech, kde je potřeba velké množství tohoto materiálu. Myšlenkou celé práce není vyrobit jednu dokonalou sloučeninu, která bude odstiňovat záření, ale spíše najít cestu vhodnou k přípravě směsných oxidů a jiných látek obsahujících těžké prvky, které by se daly nakombinovat v závislosti na jejich chemických, fyzikálních a biologických vlastnostech a vytvořit

nanovlákennou textilii, která bude obsahovat prvky, které odstíní ionizující záření na co nejvíce energetických hodnotách. Kromě jiných oxidů obsahujících prvky z řady lanthanoidů by bylo možné zkusit najít dostupnější sloučeniny, se kterými by se dalo tímto způsobem pracovat, např. levnější a dostupnější PbWO<sub>4</sub> či Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>, které vznikají jako odpad z výroby scintilačních krystalů. Zpracování a následná implementace těchto sloučenin do nanovláken by mohlo být cestou dalšího výzkumu.

Během rešerše okolo tohoto typu sloučenin (obsahujících nejen lutecium, ale také erbium, holmium, lanthan či neodym) byly objeveny další možnosti využití těchto látek v praxi. Existuje výzkum, který hledá uplatnění LuBiO<sub>3</sub> ve sloučenině společně s PbTiO<sub>3</sub> v modifikaci vlastností piezoelektrických látek. Podle Wei Hu <sup>[44]</sup> tento oxid destabilizuje perovskitovou strukturu původní sloučeniny a zvyšuje Curieovu teplotu směsi až o 75 °C. Podle stránky materialsproject.org <sup>[45]</sup> má zase směsný oxid ErBiO<sub>3</sub> piezoelektrické vlastnosti.

Směsné oxidy MeBiO<sub>3</sub> a jejich krystalové a stechiometrické modifikace jsou bezesporu neprobádaným uzemím jak v oblasti chemie, tak v oblasti fyziky a dalších vědeckých disciplín a bylo by velmi žádoucí se jimi do budoucna zabývat.

# Reference

[1] BEDOYA-HINCAPIE, C. PINZÓN CÁRDENAS, MANUEL ALFONSO, ED-GAR RESTREPO PARRA, ELISABETH FLOREZ, J.J.. Physical-chemical properties of bismuth and bismuth oxides: Synthesis, characterization and applications. DYNA (Colombia), 2012.

[2] KRÜGER, Joachim; WINKLER, Peter; LÜDERITZ, Eberhard; LÜCK, Manfred; WOLF, Hans Uwe. 2007. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7. vyd. Wiley, ISBN 978-3527306732.

[3] GIRAUD, Sophie. Nouvelles phases du système  $PbO-Bi_2O_3-M_2O_5$  (M=P): synthèses, structures, caractérisations et phases homologues (M=V, As). Cristallographie, 1999. Université des sciences et technologies de Lille. Dostupné z: https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01349886/document

[4] BEUTEL J., KUNDEL H. L., METTER, R. L. Van. *Handbook of Medical Ima*ging. Svazek 1: Physics and Psychophysics. Bellingham, Washington: SPIE, 2000.

[5] HARWIG, H. A. a A. G. GERARDS, 1978. Electrical properties of the  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\delta$  phases of bismuth sesquioxide. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 26(3), 265–274. ISSN 0022-4596. [cit. 2020-05-29]. Dostupné z: doi:10.1016/0022-4596(78)90161-5

[6] PERSSON, Kristin, 2016. Materials Data on  $Bi_2O_3$  (SG:14) by Materials Project [online]. 2016. B.m.: LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States). [cit. 2020-05-29]. Dostupné z: doi:10.17188/1270575

[7] PERSSON, Kristin, 2014. Materials Data on  $Bi_2O_3$  (SG:14) by Materials Project. 2014. B.m.: LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States). [cit. 2020-05-29]. Dostupné z: doi:10.17188/1199373

[8] PERSSON, Kristin, 2015. Materials Data on  $Bi_2O_3$  (SG:224) by Materials Project [online]. 2015. B.m.: LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States). [cit. 2020-05-29]. Dostupné z: doi:10.17188/1183579

[9] PERSSON, Kristin, 2014. Materials Data on  $Bi_2O_3$  (SG:197) by Materials Project [online]. 2014. B.m.: LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States). [cit. 2020-05-29]. Dostupné z: doi:10.17188/1279609

[10] ZHANG, Y. a JUNG I., 2016. Thermodynamic Properties of Rare Earth Sesquioxides. McGill University, Montreal, QC (Canada).

[11] PERSSON, Kristin, 2014. Materials Data on  $Lu_2O_3$  (SG:206) by Materials Project [online]. 2014. B.m.: LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States). [cit. 2020-05-29]. Dostupné z: doi:10.17188/1190589

[12] PERSSON, Kristin, 2014. Materials Data on  $Lu_2O_3$  (SG:164) by Materials Project [online]. 2014. B.m.: LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States). [cit. 2020-05-29]. Dostupné z: doi:10.17188/1189363

[13] PERSSON, Kristin, 2014. Materials Data on  $Lu_2O_3$  (SG:12) by Materials Project [online]. 2014. B.m.: LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States). [vid. 2020-05-30]. Dostupné z: doi:10.17188/1269369

[14] CHAN, Hak-Kim a Philip Chi Lip KWOK, 2011. Production methods for nanodrug particles using the bottom-up approach. Advanced Drug Delivery Reviews [online]. 63(6), *Nanodrug Particles and Nanoformulations for Drug Delivery*, 406–416. ISSN 0169-409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2011.03.011

[15] PARSONAGE, Tina L., BEECHER Stephen J., CHOUDHARY Amol, GRANT-JACOB James A., HUA Ping, MACKENZIE Jacob I., SHEPHERD David P. a EASON Robert W., 2015. Pulsed laser deposited diode-pumped 7.4 W Yb:Lu2O3 planar waveguide laser. *Optics Express* [online]. ISSN 1094-4087. [cit. 2020-05-29] Dostupné z DOI:10.1364/OE.23.031691

[16] ŠULCOVÁ, Petra; PROKLEŠKOVÁ Eva, BYSTRZYCKI, Pavel, TROJAN, Miroslav. Thermal analysis of the  $(Bi2O3)_{1-x}(Lu2O3)_x$  compounds. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. [cit. 2020-05-29] Dostupné z DOI: 10.1007/s10973-009-0128-y.

[17] VILLARS, Pierre, Karin CENZUAL a Roman GLADYSHEVSKII, 2017. *Handbook*. B.m.: Walter de Gruyter GmbH Co KG. ISBN 978-3-11-044540-4.

[18] PERSSON, Kristin, 2016. Materials Data on LuBiO<sub>3</sub> (SG:148) by Materials Project [online]. 2016. B.m.: LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States). [cit. 2019-10-15].
Dostupné z: doi:10.17188/1301484 [19] ARUNA, Singanahally T. a Alexander S. MUKASYAN, 2008. Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. 12(3–4), 44–50. ISSN 13590286. [cit. 2020-05-29]
Dostupné z: doi:10.1016/j.cossms.2008.12.002

[20] KOPP ALVES, Annelise, BERGMANN Carlos P. a BERUTTI Felipe Amorim, 2013. Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, s. 11–22 [cit. 2020-05-29]. ISBN 978-3-642-41274-5.
Destumpé r. doi:10.1007/078.2.642.41275.22

Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-41275-22

[21] DIRKSEN, J. A., T.A. Ring. Fundamentals of crystallization: kinetic effects on particle size distributions and morphology. *Chemical Engineering Science*. 1991, pp. 2389-2427. [cit. 2020-05-29]

[22] LEPIČOVÁ, M. Fotokatalytická aktivita hydrotermálního oxidu titaničitého. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 54 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

[23] KORTUSOVÁ, D. *Příprava nanočástic green syntézou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. Vedoucí diplomové práce RNDr.Michaela Šimšíková, Ph.D.

[24] HASAN, M., Fakhrul ISLAM et al. A soft chemical route to the synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles with enhanced magnetization. *Materials Research Bulletin*. 2016, 73, 179-186. ISSN 00255408. [cit. 2020-05-29]
Dostupné : doi: 10.1016/j.materresbull.

[25] LI, S. et al. Controlled Fabrication of BiFeO<sub>3</sub> Uniform Microcrystals and Their Magnetic and Photocatalytic Behaviors. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010, 114(7), 2903-2908. ISSN 1932-7447. [cit. 2020-05-29]
Dostupné z: doi: 10.1021/jp910401u.

[26] NOOR AZMAN, Nurul, Salim SIDDIQUI, Hazim J. HAROOSH, Hani ALBE-TRAN, Bernt JOHANNESSEN, Yu DONG a I. LOW, 2013. Characteristics of X-ray attenuation in electrospun bismuth oxide/polylactic acid nanofibre mats. *Journal of* synchrotron radiation [online]. 20, 741–8. Dostupné z:doi:10.1107/S0909049513017871

[27] RAMAKRISHNA, S. An Introduction to Electrospinning And Nanofibers. World Scientific, 2005. 398 s. ISBN 9789812567611.

[28] STRÁNSKÁ, Denisa. *Nanovlákenné membrány jako nosiče léčiv*. Hradec Králové: Univerzita Karlova v Praze, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, 2018. Vedoucí práce: Doc.RNDr. Pavel Doležal, CSc.

[29] ANON., nedatováno. *Poly(Vinyl Butyral) Safety Data Sheet* [online] [cit. 2020-05-30]. Dostupné z:http://www.ampolymer.com/SDS/Poly(VinylButyral)SDS.html

[30] BARAKAT, N.A.M. et al. Polymeric nanofibers containing solid nanoparticles prepared by electrospinning and their applications. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2010. Vol. 156, no. 2, s. 487–495. [cit. 2020-05-27]. Dostupné z: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709008006">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709008006</a>>.

[**31**] KONČEK, Róbert. *Vlastnosti a stínění ionizujícího záření*: bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektroenergetiky, 2013. 65 s. Vedoucí práce bol Ing. Karel Katovský, Ph.D.

[**32**] PODOLSKÝ, O. *Měření ionizujícího záření*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015.

[33] SHAPIRO, J. *Radiation Protection: A Guide for Scientists*, Regulators and Physicians. Cambridge: Harvard University Press, 2002. ISBN 978-0-674-00740-6.

[34] RAČEK, J. Jaderná zařízení. Brno: NOVPRESS, 2009. ISBN 978-80214-3961-0

[35] NAVRÁTIL, L., ROSINA, J. a kol. *Medicínská biofyzika*. Praha: GRADA Publishing, 2005. ISBN 80-247-1152-4.

[**36**] ŠVEC, J. *Radioaktivita a ionizující záření*. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství v Ostravě, 2005. ISBN 80-86634-62-0.

[37] NEVYHOŠTĚNÝ, Stanislav. *Inkorporace oxidů těžkých kovů do polymerních nanovláken*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií. 2016. Vedoucí práce: Ing. Jan Grégr.

[**38**] HORÁKOVÁ, Monika. Význam a měření polovrstvy u rentgenových přístrojů. Brno: Masarykova univerzita, Lékařská fakulta. 2015. Vedoucí práce: Ing. Oldřich Ott.

[**39**] ANON., nedatováno. *Interakce rentgenového a gama záření s prostředím* [online] [cit. 2020-05-30]. Dostupné z: http://old.lf.upol.cz/menu/struktura-lf/kliniky/klinikanuklearni-mediciny/pedagogicka-cinnost/fyzikalni-zaklady-zobrazovani-v-nuklearnimedicine-a-radiacni-ochrana/fyzikalni-zaklady/interakce-rentgenoveho-a-gama-zarenis-prostredim/

[40] DEMEO, R. J., et al. *Radiation detectable and protective articles*. Patent. US20050211930 A1. 29. září 2005. [cit. 2020-05-29]

 $\label{eq:loss_loss} Dostupné z: http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect2=PTO1Sect2=HITOF Fp=1u=/netahtml/PTO/searchbool.htmlr=1f=Gl=50d=PALLRefSrch=yesQuery=PN/7476889$ 

[41] ANON., nedatováno. X-Ray Attenuation Length [online] [cit. 2020-05-30]. Dostupné z: https://henke.lbl.gov/optical\_onstants/atten2.html

[42] KLIKA, Zdenek, 2013. *Strukturní a texturní analýza*. Ostrava: VŠB. Učební text.

[43] ANON., nedatováno. NIST X-Ray Form Factor, Atten. Scatt. Tables Form Page [online] [cit.2020-05-30].

Dostupné z: https://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html

[44] HU, Wei, 2011. Experimental search for high Curie temperature piezoelectric ceramics with combinatorial approaches [online]. Ames [cit. 2020-05-30]. Doctor of Philosophy. Iowa State University, Digital Repository. Dostupné z:doi:10.31274/etd-180810-756

[45] PERSSON, Kristin, 2016. Materials Data on ErBiO3 (SG:161) by Materials Project [online]. 2016. B.m.: LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States). [cit. 2020-05-30]. Dostupné z:doi:10.17188/1289643

# Přílohy





A.1: EDX analýza produktu přípravy HoBiO<sub>3</sub>



A.2: EDX analýza produktu přípravy LaBi $O_3$ 



A.3: EDX analýza produktu přípravy  $ErBiO_3$ 



A.4: EDX analýza produktu přípravy HoBiO<sub>3</sub>



A.5: XRD analýza produktu přípravy HoBiO<sub>3</sub>



A.6: XRD analýza produktu přípravy LaBiO<sub>3</sub>



A.7: XRD analýza produktu přípravy ErBiO<sub>3</sub>



A.8: XRD analýza produktu přípravy NdBiO<sub>3</sub>

## Příloha B: Charakterizace - solid-state



B.1: FTIR analýza produktu přípravy solid-state LuBiO<sub>3</sub> (1)



B.2: FTIR analýza produktu přípravy solid-state LuBiO<sub>3</sub> (2)



B.3: XRD analýza produktu přípravy solid-state LuBiO $_3$ 

# Příloha C: Charakterizace - SCS



C.1: EDX analýza produktu přípravy LuBiO3 přes SCS s kyselinou citronovou



C.2: EDX analýza produktu přípravy LuBiO<sub>3</sub> přes SCS s kyselinou vinnou


C.3: XRD analýza produktu přípravy LuBiO<sub>3</sub> přes SCS s kyselinou vinnou (TOPTEC)



C.4: XRD analýza produktu přípravy LuBiO<sub>3</sub> přes SCS s kyselinou citronovou (TOPTEC)



C.5: XRD analýza produktu přípravy LuBiO<sub>3</sub> přes SCS s kyselinou vinnou (VŠCHT)

## Příloha D: Charakterizace - koprecipitace



D.1: EDX analýza produktu přípravy LuBiO<sub>3</sub> přes SCS s kyselinou vinnou

## Příloha E: Charakterizace - PVB/LuBiO<sub>3</sub> nanovlákna



E.1: TGA Nanotextilie s koprecipitačními částicemi 3:1



E.2: TGA Nanotextilie s koprecipitačními částicemi 1:1



E.1: TGA Nanotextilie se solid-state částicemi 1:1