

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

Příprava kovových nanočástic v matrici SiO₂

Bakalářská práce

Studijního oboru Chemie v přírodních vědách

Školitel: RNDr. Daniel Nižňanský, Ph.D.

Přírodovědecká fakulta UK

KNĚHOVNA CHEMIE



3233218554

Praha 2008 Ondřej Maca

UNIVERZITA KARLOVA v Praze
Přirodovědecká fakulta
Oborová knihovna chemie
Albertov 6, 128 43 Praha 2
IČO: 00216208, DIČ: CZ00216208
UK 22

*pr.č. 48 b / 08 stud
(anong.)*

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, pod vedením školitele RNDr. Daniela Nižňanského, Ph.D. a že jsem všechny použité prameny řádně uvedl.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu tohoto pracoviště.

V Praze dne... 2. 6. 2008

.....
Podpis

Na tomto místě bych velmi rád poděkoval především školiteli RNDr. Danielu Nižňanskému, Ph.D. za vedení a trpělivost. Dále bych chtěl poděkovat spolubydlícím, kteří mi byli oporou ve chvílích nejtěžších, a rodičům za to, že mě vytrvale tlačili k práci na tomto dokumentu i o víkendu. Bez těchto lidí by tato práce nikdy nebyla dokončena.

1. Obsah

1. Obsah	- 3 -
2. Literární řešerše.....	- 4 -
3. Úvod ^[1, 6]	- 5 -
4. Teoretický úvod.....	- 6 -
4.1. Magnetismus ^[13,14]	- 6 -
4.1.1. Magneticky neuspořádané látky	- 6 -
4.1.1.1. Diamagnetismus.....	- 6 -
4.1.1.2. Paramagnetismus	- 6 -
4.1.2. Magneticky uspořádané látky	- 7 -
4.1.2.1. Ferromagnetismus.....	- 7 -
4.1.2.2. Antiferromagnetismus.....	- 8 -
4.1.2.3. Ferrimagnetismus.....	- 9 -
4.1.3. Magnetické chování malých částic	- 9 -
4.1.3.1. Monodoménové částice	- 10 -
4.1.3.2. Superparamagnetický stav	- 11 -
4.2. Metoda Sol-gel ^[1,2,3,4,5]	- 11 -
4.2.1. Úvod.....	- 11 -
4.2.2. Základní schéma	- 13 -
4.2.3. Příprava matrice SiO ₂	- 14 -
4.3. Metody studia nanokompozitů ^[13,14]	- 16 -
4.3.1. Mössbauerova spektroskopie.....	- 16 -
4.3.2. Elektronová mikroskopie.....	- 18 -
4.3.3. EDX mikroanalýza.....	- 19 -
4.3.4. Magnetická měření.....	- 19 -
5. Cíl práce.....	- 20 -
6. Praktická část.....	- 21 -
6.1. Použité chemikálie	- 21 -
6.2. Metody charakterizace	- 21 -
6.2.1. Prášková rentgenová difrakce	- 21 -
6.2.2. Mössbauerova spektroskopie	- 21 -
6.3. Příprava vzorků	- 21 -
6.3.1. Příprava gelu	- 21 -
6.3.2. Sušení gelu	- 22 -
6.3.3. Žihání gelu	- 22 -
6.3.4. Redukce vodíkem.....	- 23 -
7. Výsledky	- 24 -
7.1. Metody charakterizace	- 24 -
7.1.1. Rentgenová difrakce	- 24 -
7.1.2. Mössbauerova spektroskopie.....	- 28 -
8. Diskuse.....	- 33 -
9. Závěr	- 34 -
10. Seznam použitých zkratk	- 35 -
11. Použitá literatura	- 36 -

2. Literární rešerše

O metodě sol-gel jako takové toho již bylo publikováno hodně. Jako jeden z nejvýznamnějších pramenů bych jmenoval především soubornou publikaci Sol-gel Science ^[1]. Jedná se o rozsáhlou knihu, ve které je vyčerpávajícím způsobem popsáno první poslední o metodě sol-gel. Takovým hrubým představením metody je i Dislichův článek ^[2], kde je v základních rysech metoda sol-gel představena. Vliv reakčních podmínek, jako je teplota, obsah směsi, katalýze a dalších je popsán v pramenu ^[3]. Ve článku od Chena, Tsuchiyy a Mackenzieho ^[4] je probírán vliv výchozí sloučeniny křemíku a rozpouštědla na průběh polykondenzace. Podobný systém, jaký byl použit i v této bakalářské práci, je studován ve článku pánů Rehspringera a Nižňanského ^[5] pomocí FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) v průběhu gelace. Souhrn a krátký rozbor základních možností využití poskytuje review od Mackenzieho ^[6]. Jedna z těchto možností – tvorba tenkých vrstev gelu – je podrobně popsána ve článku pánů Brinkera, Frye, Hurda a dalších ^[7]. Ve článku od Basumallicka, Biswase, Dase a Mukherjeeho ^[8] je popisována metoda přípravy Co/SiO₂ a Fe/SiO₂ nanokompozitů metodou sol-gel, tedy obdobných, jakých bylo cílem dosáhnout i v této práci. Závěrečná redukce je ovšem prováděna pozoruhodným způsobem – redukcujícím médiem je vodík vznikající in-situ z termicky rozkládané glukosy. V práci dvojice Ermakova, Ermakov ^[9] je popsána příprava systémů Ni/SiO₂ a Fe/SiO₂ s vysokým obsahem kovu (85 – 90 %), jejíž základní schéma je obdobné jako v této bakalářské práci. Ve článku od Dormanna, Rehspringera, Viart, Ezzira a Nižňanského ^[10] byl metodou sol-gel připraven nanokompozit Fe₂O₃/SiO₂. Jeho magnetické vlastnosti byly měřeny pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Rozsáhleji byl stejný systém charakterizován v práci publikované Savii, Popovici, Enache, a dalšími ^[11], kde bylo použito navíc metod SEM, IR, XRD a statických magnetických měření. Práškové systémy Fe/SiO₂ a Ni/SiO₂ připravené podobnou cestou a poté lisovány za horka do výsledného kompozitu jsou studovány v práci pánů Roye, Agrawala, Dase a Chakravortyho ^[12]. Z diplomových prací od Petra Brázdy a Petra Holce ^[13,14], popisujících přípravu sloučenin železa (MgFe₂O₄/SiO₂ a Fe₂O₃/SiO₂) metodou sol-gel, bylo čerpáno především pro jejich teoretický úvod, který byl praktickým a povedeným shrnutím znalostí potřebných pro teoretickou a experimentální část této práce. Ve článku týmu Richardse, Soleda, Fiatia a DeRitese ^[15] je popisováno chování oxidů železa při redukci, což bylo využito při závěrečném srovnání podmínek nutných pro redukci s nanokompozitem připraveným v rámci této práce.

3. Úvod^[1, 6]

Poslední dobou výrazně vzrostl zájem o nanočástice. Tento zájem je dán do značné míry jejich odlišným chováním ve srovnání s makroskopickými částicemi. S klesající velikostí částic se u nich mohou začít silněji projevovat některé stávající vlastnosti, či se dokonce objevovat vlastnosti u nich dříve nepozorované. Sledované jsou zejména vlastnosti magnetické, optické a elektrické.

Jedním z důvodů, proč se nanočástice v mnoha případech chovají odlišně jest vzrůstající poměr povrch : objem částice s klesajícím poloměrem. Toto má například na svědomí vzrůstající reaktivitu nanočástic. Vlastnosti nanočástic jsou pochopitelně rovněž ovlivněny chemickým složením, krystalovou strukturou a jejími poruchami a způsobem přípravy.

Pro použití nanočástic jsou podstatné zejména distribuce jejich velikosti, distribuce v matici a jejich tvar. Tyto vlastnosti lze modifikovat změnou způsobu přípravy. Metody přípravy lze rozdělit na fyzikální a chemické. Fyzikální využívají složitých přístrojů. Chemické lze rozdělit podle dvou rozdílných přístupů: připravit nejprve samotné nanočástice a potom je vpravit do matrice; nebo připravit nanočástice již v matici z prekurzorů v této matici obsažených. Hlavní nevýhodou prvního přístupu je možnost agregace nanočástic, již je někdy nutno zabránit například přidávkem surfaktantu nebo modifikací povrchu částic.

U magnetických vlastností nanočástic je podstatný jejich monodoménový charakter – díky velikosti částice jsou všechny dílčí magnetické dipóly orientovány jedním směrem. Takovéto částice nemění směr celkového magnetického momentu posouváním hranic domén ve směru magnetického pole, ale při určité velikosti magnetického pole (které je větší, než kdyby se jednalo o změnu rozšiřováním domén) dojde k otočení magnetického momentu částice ve směru magnetického pole. Díky tomuto jsou magnetické nanočástice používány v záznamových médiích. S požadavkem na co největší hustotu zápisu dat na takováto média je spojeno zmenšování magnetických částic na jejich povrchu. Od určité velikosti magnetických nanočástic se však objevuje další fenomén charakteristický pro nanočástice – superparamagnetismus. Při zmenšování částic (nebo se vzrůstající teplotou) se zvyšuje pravděpodobnost samovolné změny orientace magnetického dipólu vlivem tepelného pohybu. Takovéto látky potom nedokáží udržet magnetický dipól, nejsou-li vystaveny magnetickému poli. Jejich chování je podobné paramagnetickým látkám, ovšem s tím rozdílem, že mají mnohem vyšší hodnotu magnetického momentu. Tyto částice také vynikají největším známým magnetokalorickým efektem, čehož lze využít například při magnetickém chlazení.

4. Teoretický úvod

4.1. Magnetismus^[13,14]

Magnetické chování, jak jej známe ze všedního života, má svůj původ již na atomární úrovni. Nositeli této vlastnosti jsou elektrony. Jejich magnetický moment můžeme rozdělit na dva příspěvky:

- a) orbitální magnetický moment – tento je důsledkem pohybu elektronu kolem jádra
- b) spinový magnetický moment

Celkový magnetický moment atomu je potom dán součtem příspěvků od všech elektronů, přičemž platí, že příspěvek spárovaných elektronů se navzájem vyruší, má tedy smysl uvažovat pouze nespárované valenční elektrony.

Jednotlivé atomy nesoucí magnetický moment jsou v magnetických materiálech různě uspořádány. Pakliže mezi těmito atomy existují interakce, vedou k jejich paralelnímu nebo antiparalelnímu uspořádání. Mluvíme potom o kooperativním magnetismu. Proti takovému uspořádání působí tepelný pohyb částic.

Jestliže mezi částicemi nepůsobí žádné interakce, které by určovaly jejich vzájemné uspořádání, nebo je jejich uspořádávání účinně rušeno tepelným pohybem, je to nazýváno nekooperativním magnetismem.

4.1.1. Magneticky neuspořádané látky

4.1.1.1. Diamagnetismus

Diamagnetické látky mají pouze spárované elektrony, magnetický moment všech atomů je nulový a nulový je tedy i celkový magnetický moment. Magnetická susceptibilita takovýchto látek je záporná a jen minimálně teplotně závislá.

$$M = \chi \cdot H \quad (1)$$

Z toho vyplývá, že magnetizace indukovaná vnějším magnetickým polem v diamagnetické látce je antiparalelní vůči směru magnetického pole, což je způsobeno deformací rozložení elektronové hustoty kolem jader atomů.

4.1.1.2. Paramagnetismus

V paramagnetických látkách neexistuje při nulovém okolním poli jakékoli uspořádání jednotlivých magnetických momentů. Jsou-li však vystaveny vnějšmu magnetickému poli,

zaujmou nejvýhodnější orientaci – tedy směr magnetického pole – čímž dochází v materiálu ke vzniku indukovaného magnetického pole charakterizovaného vektorem magnetizace.

Susceptibilita paramagnetických látek je tedy kladná a až na výjimky, jako jsou například alkalické kovy, teplotně závislá (to je dáno s teplotou rostoucím vlivem teplotního pohybu, který působí proti paralelnímu uspořádání). Teplotní závislost magnetické susceptibility je u paramagnetických látek dána Curieovým zákonem:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2),$$

kde C je Curieova konstanta přináležející dané látce a T je teplota.

4.1.2. Magneticky uspořádané látky

Pakliže u látek převažuje vliv vzájemných interakcí mezi magnetickými momenty nad tepelným pohybem, tyto se spontánně uspořádají. Rozlišujeme tři různé způsoby jejich vzájemného uspořádání:



Obrázek 1: Uspořádání magnetických momentů u ferromagnetických, ferrimagnetických a antiferromagnetických látek

4.1.2.1. Ferromagnetismus

U ferromagnetických materiálů jsou prakticky všechny magnetické momenty orientovány paralelně, v materiálu tedy existuje nenulový vektor magnetizace. Jeho závislost na velikosti vnějšího magnetického pole je popsána hysterezní křivkou (viz Obrázek 2). Na této křivce svým významem vynikají tři body: Saturační magnetizace M_s , kdy je hodnota magnetizace nejvyšší, protože jsou prakticky všechny magnetické momenty orientovány paralelně. Dále M_R , remanentní magnetizace, což je velikost magnetizace, kterou si materiál udrží i po odstranění magnetického pole. Třetím významným bodem je koercitivní pole H_C , jehož hodnota odpovídá velikosti antiparalelního pole, které musíme na zmagnetizovaný materiál vložit, aby došlo k jeho demagnetizaci.

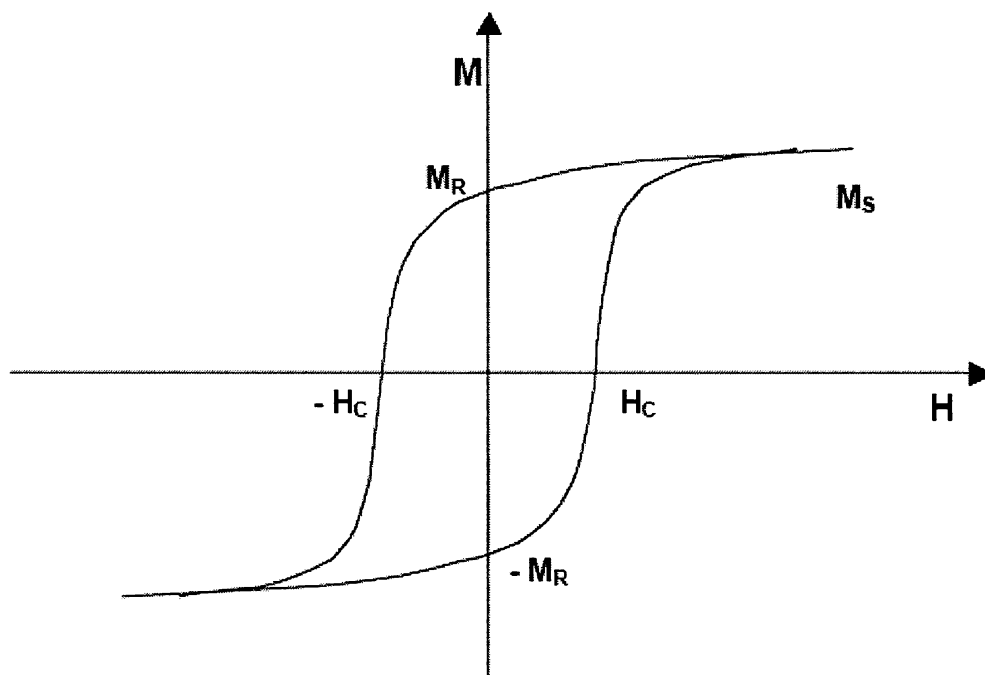
Podle tvaru hysterezní křivky dělíme ferromagnetické látky na magneticky tvrdé a magneticky měkké. Magneticky měkké mají úzkou hysterezní křivku a nízké koercitivní pole.

Bývají využívány jako transformátory nebo v elektromagnetech. Magneticky tvrdé mají naopak širokou hysterezní křivku a vysoké koercitivní pole, díky čemuž jsou využívány jako permanentní magnety.

Teplotní závislost magnetické susceptibility ferromagnetických látek nad T_C , Curieovou teplotou se podobá závislosti u látek paramagnetických a je popsána Curie – Weissovým zákonem:

$$\chi = \frac{C'}{T - T_C} \quad (3),$$

kde C' je Curie – Weissova konstanta, T je teplota a T_C je Curieova teplota. Tato konstanta charakterizuje daný materiál. Pod Curieovou teplotou je materiál magneticky uspořádaný, průběh relativní saturační magnetizace je popsán na obrázku 3a. Přesáhne-li teplota T_C , v materiálu přesáhne vliv teplotního pohybu a látka se tak stane paramagnetickou.



Obrázek 2: Hysterezní křivka - průběh magnetizace ve ferromagnetické látce

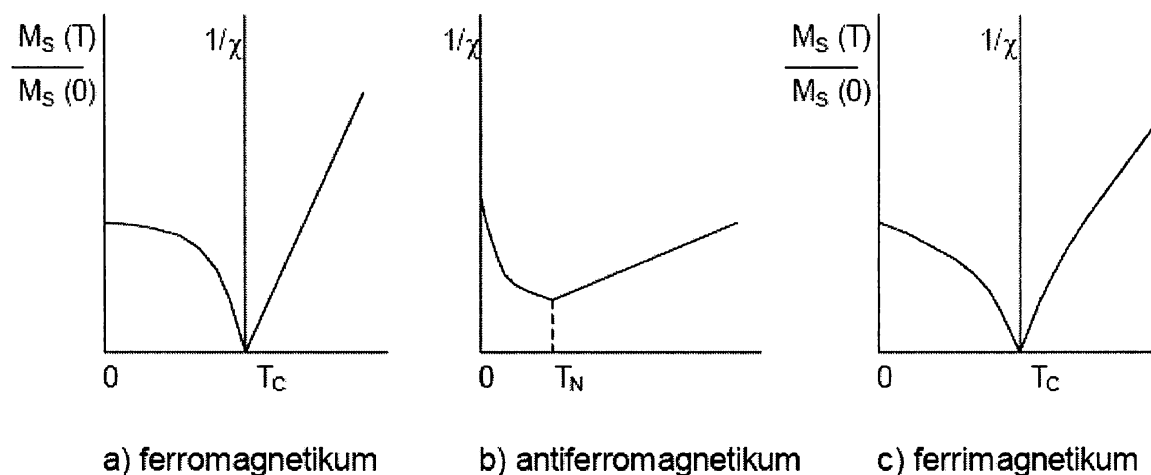
4.1.2.2. Antiferromagnetismus

V antiferromagnetických látkách se navzájem kompenzují paralelně a antiparalelně uspořádané magnetické momenty, výsledná magnetizace je nulová. Průběh závislosti magnetické susceptibility na teplotě je popsán na obrázku 3b. Při teplotě 0 K je látka uspořádána ideálně antiferromagneticky. S rostoucí teplotou roste magnetická susceptibilita

materiálu, což je způsobeno narušováním antiferromagnetického uspořádání tepelným pohybem. V okamžiku, kdy teplota přesáhne Néelovu teplotu, T_N , převáží vliv teplotního pohybu nad vlivem interakcí mezi magnetickými momenty, dojde ke zrušení antiferromagnetického uspořádání a látka se stane paramagnetickou.

4.1.2.3. Ferrimagnetismus

Od předešlých případů se ferrimagnetické látky liší tím, že v nich existují dvě magneticky odlišné podmříže. Vzájemná orientace magnetických momentů obou podmříží je zpravidla antiparalelní (viz Obrázek 1). V tomto uspořádání je vektor magnetizace nenulový. Závislost relativní saturační magnetizace na teplotě je popsána na obrázku 3c. Chování těchto látek se nad Curieovou teplotou odlišuje od chování látek ferromagnetických, popsaného Curie - Weissovým zákonem. Závislost vektoru magnetizace na vloženém poli lze, obdobně jako u látek ferromagnetických, popsat hysterezní křivkou (viz Obrázek 2).



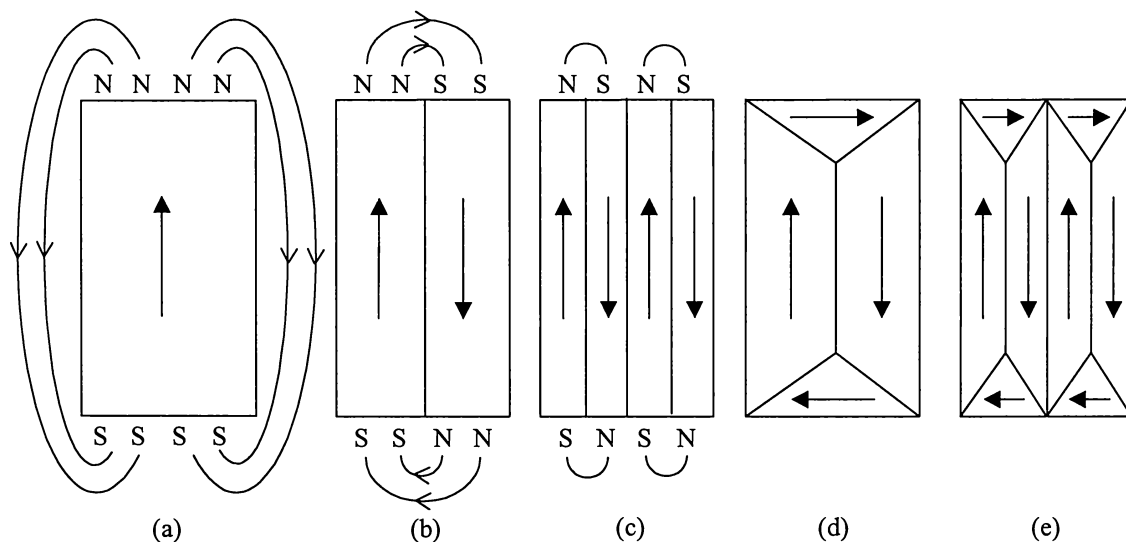
Obrázek 3: Průběh relativních saturačních magnetizací v závislosti na teplotě

$M_S(T)$ jest saturační magnetizace při teplotě T , $M_S(0)$ při teplotě 0 K . T_C jest Curieova teplota, T_N teplota Néelova.

4.1.3. Magnetické chování malých částic

Skutečná hodnota pro magnetické materiály je nižší, než bychom očekávali na základě výše napsaného. To je dáno tendencí tvořit v určitých krystalografických směrech (směrech snadné magnetizace) tzv. magnetické domény – oblasti, ve kterých jsou magnetické momenty

orientovány paralelně. Tato tendence je dána magnetokystalovou energií (energií anizotropie). Jednotlivé domény směřující odlišným směrem jsou od sebe odděleny Blochovou stěnou, v níž dochází k postupné změně směru magnetizace mezi doménami. Šířka Blochovy stěny je přibližně úměrná energii anizotropie. Doménová struktura je vyplývá z několika příspěvků k energii ferromagnetických látek – anizotropní, výměnný a magnetický. Energeticky nejvýhodnějším stavem je vytvoření tzv. uzávěrových domén. V tomto případě se magnetický tok uzavírá uvnitř krystalu (viz Obrázek 4d a 4e) a magnetická energie je tedy nulová. Pokud aplikujeme magnetické pole, dochází k rozšiřování domén se směrem magnetizace, který odpovídá směru magnetického pole. Při tomto se posunují Blochovy stěny, až nakonec ostatní domény zaniknou.



Obrázek 4: Schematické znázornění přechodu od materiálu s uzávěrovými doménami v materiál monodoménový

4.1.3.1. Monodoménové částice

Při určité velikosti magnetické částice již přestane být výhodné doménové uspořádání a materiál se stane monodoménovým. Tato velikost se pohybuje kolem desítek nanometrů. Magnetický moment částice je potom orientován ve směru snadné magnetizace, což odpovídá některému z významných krystalografických směrů.

Přechod k monodoménové částici je spojen s prudkým nárůstem hodnoty koercitivního pole, protože změna vektoru magnetizace se již nemůže uskutečnit postupným posouváním

Blochových stěn, ale pouze jeho rotací, což vyžaduje aplikaci většího pole. Velikost koercitivního pole je vyjádřena vztahem:

$$H_c = \frac{K}{M} \quad (4),$$

kde K je konstanta anizotropie a M je magnetizace. Monodoménové částice umožňují mnohem vyšší hustotu záznamu na magnetických záznamových médiích.

4.1.3.2. Superparamagnetický stav

S klesajícím objemem částic klesá i magnetokrytalová energie, což má za následek zvyšování pravděpodobnosti překlopení vektoru magnetizace vlivem tepelného pohybu. Tato závislost je popsána vztahem:

$$p \approx e^{\frac{KV}{K_B T}} \quad (5),$$

kde K jest konstantou magnetokrytalové anizotropie, V objemem, T teplotou a K_B Boltzmannovou konstantou. Průměrná doba, po kterou vektor magnetizace setrvává ve stejném směru, se nazývá čas relaxace. S klesajícím objemem nebo rostoucí teplotou se tento čas zkracuje. Každá metoda užívaná k charakterizaci magnetických vlastností látky má jistou dobu trvání. Pokud je tato doba trvání experimentu delší nežli relaxační čas, vidíme pouze magneticky neuspořádanou látku. V tomto případě mluvíme o superparamagnetické látce. Od paramagnetického stavu se liší mnohonásobně vyšším magnetickým momentem. Teplota, při níž částice přechází do superparamagnetického stavu ze stavu magneticky uspořádaného a naopak, se nazývá teplotou blokace, T_B . Tato teplota je různá pro jednotlivé metody magnetické charakterizace.

4.2. Metoda Sol-gel^[1,2,3,4,5]

4.2.1. Úvod

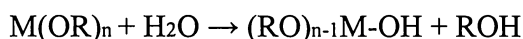
Metody přípravy nanokompozitních materiálů je možné rozdělit na dvě skupiny – na metody fyzikální a metody chemické. Mezi fyzikální metody patří laserové napařování nebo magnetronové napařování. Nevýhodou těchto metod je vysoká cena přístrojů. Z metod chemických je nejznámější metoda sol-gel. První příprava materiálu pomocí metody sol-gel spadá do čtyřicátých let devatenáctého století, kdy Ebelman a Graham připravili oxid

křemičitý hydrolyzou tetraethoxysilanu (TEOS). O metodu záhy opadl zájem kvůli dlouhé době sušení produktu. Dlouhá doba sušení byla nutná, aby materiál nepopraskal. Když však v padesátých až šedesátých letech dvacátého století připravil Roy touto metodou množství nových keramických materiálů obsahujících křemík, hliník, titan a zirkonium, které se jinak připravit nedařilo, o metodu zájem výrazně vzrostl.

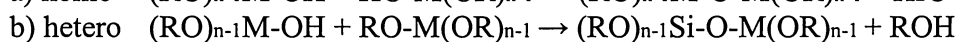
Klíčovými přednostmi této metody jsou možnost pomocí podmínek modifikovat výsledný produkt a plynulý přechod mezi kapalnou látkou přes sol až ke gelu (pevné látky) bez skokové změny. Sol je stabilní suspenze pevných koloidních částic. Vzhledem k velikosti koloidních částic (1 – 1000 nm) je vliv gravitační síly zanedbatelný ve srovnání s vlivem sil van der Waalsových. Koloidní částice rovněž vykazují Brownův pohyb, který je způsoben nárazy molekul rozpouštědla. Gel je popisován jako stabilní systém pevné a kapalně fáze, přičemž platí, že z libovolného místa lze najít cestu pevnou fází na jiné místo aniž by byla přerušena kapalnou fází a naopak.

Příprava matrice metodou sol-gel vychází z prekursorů, kterými zpravidla bývají metalické alkokidy obecného vzorce $M(OR)_n$. Tyto potom při gelaci podstupují hydrolyzu a následně kondenzaci (homo - vodní, nebo hetero - alkoholová):

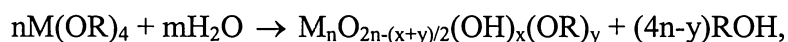
1) hydrolyza:



2) kondenzace



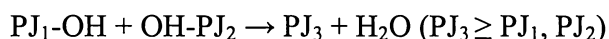
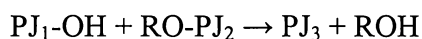
Pro čtyřvazný prvek můžeme napsat sumární rovnici



z níž vyplývá, že výsledným produktem hydrolyzy alkokidů nemůže být ani čistý hydroxid ani oxid (kvůli skupinám $-OR$), ani monomer (kvůli vzniku trojrozměrné oxidické sítě). Nejdůležitější vlastnosti produktu lze shrnout:

- 1) Molekulární rozměr (oxidické sítě)
- 2) Topologie sítě (lineární, větvené řetězce, cykly,...)
- 3) Povaha skupin ($-OH$, $-OR$,...)

Rozměr molekuly a její topologie hrají klíčovou roli při tvorbě filmů. Povaha koncových skupin (-OH, -OR) dále určuje další stadia procesu sol-gel. Jsou-li koncovými skupinami výhradně -OR, srážky nemohou vést k rozšiřování molekulární sítě, zatímco jsou-li koncovými skupinami převážně -OH, dochází k rozšiřování sítě:



4.2.2. Základní schéma

Základní schéma tvorby nanokompozitních materiálů metodou sol-gel lze rozdělit do pěti kroků:

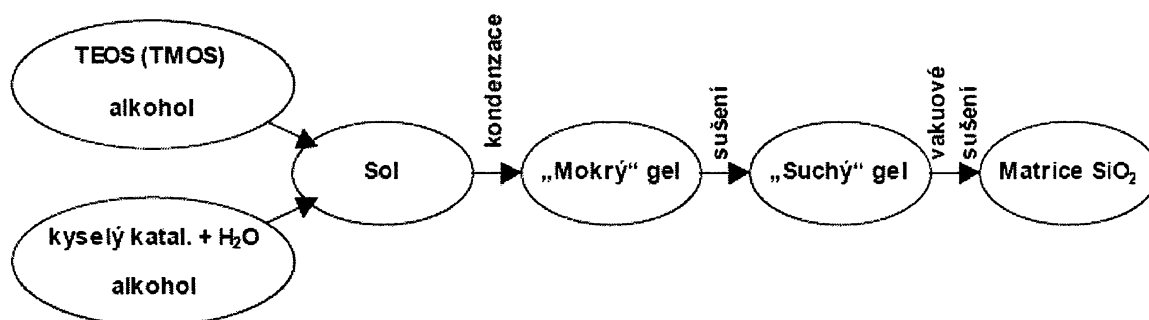
1. Smíchání reakční směsi. Jako prekurzory matrice se nejčastěji používají TEOS nebo TMOS. Jediným rozdílem mezi nimi je rychlost hydrolýzy a alkohol, který je při ní uvolňován (methanol nebo ethanol). Další složkou směsi je voda, jako rozpouštědlo se však většinou používá ethanol nebo methanol. Pro katalýzu hydrolýzy a následné kondenzace se přidává zpravidla HNO₃, jedná-li se o katalýzu kyselou, popřípadě NH₃, jedná-li se o katalýzu bazickou. Dále jsou přidávány různé modifikátory ovlivňující tvorbu Si – O – Si a tím výslednou porozitu vzniklého gelu.
2. Přejít roztoku v sol. V této fázi probíhají hydrolytické a kondenzační reakce. Sol vzniklý v této fázi lze odlévat do forem, případně nanášet ve formě tenkého filmu na různé materiály. Struktura solu je dána složením reakční směsi a metodou přípravy. Nejdůležitějšími sledovanými parametry, které se podílejí na výsledné struktuře solu jsou
 - pH (typ katalyzátoru)
 - hydrolytický poměr R_H (množství vody / množství alkoxydu)
 - typ prekurzoru (typ kovu, struktura, délka -OR řetězce)
 - typ rozpouštědla
 - přítomnost modifikátoru (poměr R_M = obsah modifikátoru / obsah alkoxydu)
 - koncentrace
 - teplota
3. Přejít solu v gel. V jistém okamžiku, kdy koncentrace částic solu překročí kritickou hodnotu, začne docházet k jejich vzájemné kondenzaci v trojrozměrnou síť

anorganického polymeru. V tomto okamžiku, který se označuje jako tzv. gel point, dochází ke značnému zvýšení viskozity směsi. Vlastnosti gelu závisejí především na velikosti částic solu a jejich vnitřním zesíťování. Gelace samotná a následující sušení jsou velmi kritické pro přípravu objemových vzorků.

4. Sušení gelu. Při sušení gelu dochází ke dodatečnému zreagování $-OH$ skupin, snižování porozity a odstraňování kapaliny z pórů. Během tohoto se vzorek smršťuje. Výsledným produktem je v tomto případě tzv. xerogel.

V případě, že budeme materiál sušit v nadkritických podmínkách za použití vody nebo oxidu uhličitého, dojde ke vzniku tzv. aerogelu. Za takových podmínek neexistuje rozdíl mezi kapalnou a plynnou fází a nepůsobí tedy ani kapilární tlak, který je jednou z příčin destrukce pórů při běžném sušení. Výsledkem je tedy pevná fáze stejné struktury a rozměru, jaké měla v gelu. Díky vysokému povrchu jsou aerogely předmětem zájmu v katalýze.

5. Žíhání gelu. Při vystavení vzorku teplotám nad $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochází postupnou densifikací ke vzniku kompaktního materiálu. Pokud přesáhneme teplotu $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, začne amorfní křemík přecházet v některou ze svých krystalických forem.

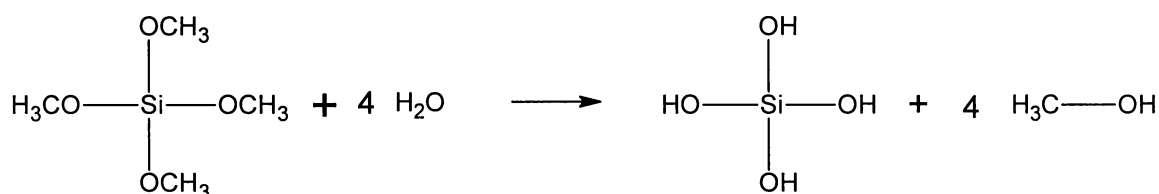


Obrázek 5: Schéma přípravy matrice SiO_2

4.2.3. Příprava matrice SiO_2

Matrice SiO_2 je nejvíce prostudována a nejvíce používána pro svoji průhlednost a mechanické vlastnosti. Její přípravu lze shrnout do následujících dílčích kroků:

- a) Smíšení – smíchání suspenze koloidních prášků nebo solů ve zvoleném rozpouštědle při vhodném pH. Další možností je příprava matrice z kapalných prekurzorů, které posléze hydrolyzují a kondenzují. Jako prekurzory se používají alkoholáty $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, nebo $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$.



Při hydrolyze se do reakční směsi uvolňuje příslušný alkohol. Skupiny –OH spolu kondenzují za tvorby skupiny Si – O – Si a uvolnění vody. Řetězce postupně narůstají, až dojde k vytvoření prostorové sítě, v jejíž pórech zůstává uvězněn matečný roztok (alkohol a voda, případně rozpouštědlo). Hydrolytická a kondenzační reakce mohou být katalyzovány kyselé (zpravidla kyselinou dusičnou), nebo bazicky (zpravidla amoniak). Významnou roli pro velikost částic v solu a jejich propojování rovněž kromě pH hraje hydrolytický poměr R_H ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OR})_4]$), typ rozpouštědla a mnoho dalších faktorů již dříve zmíněných.

- b) Gelace – při gelaci dochází ke spojování koloidních částic solu v rozsáhlou trojrozměrnou síť. Vlastnosti rostoucí struktury ovlivňuje zejména struktura a velikost slučujících se částic. Při spojování částic dochází k prudkému vzrůstu viskozity a v jistém okamžiku (gel point) dojde ke vzniku gelu. Při vhodných podmínkách lze během tohoto kroku z roztoku táhnout vlákna nebo jej nanášet v tenké vrstvě na podložku.
- c) Stárnutí – gel je ponechán ve své mateční kapalině, přičemž stále ještě dochází ke kondenzačním reakcím. To vede ke smršťování gelu, klesání porozity a vzrůstu pevnosti, což je důležité pro sušení, kdy může snadno dojít k popraskání vzorku.
- d) Sušení – během sušení vzorku dochází k odstranění kapaliny uzavřené v pórech a kapilárách gelu. Pro její odpaření je vzorek vystaven teplotám v rozsahu 100 – 180 °C. Při odpařování kapaliny je síť gelu vystavena velkému kapilárnímu tlaku, což může vést k popraskání vzorku. Tomuto lze zabránit:
 - odstraněním velmi malých pórů
 - řízeným snižováním povrchového napětí přidáváním různých surfaktantů
 - odpařováním za nadkritických podmínek, kdy mizí rozhraní mezi kapalinou a plynem (v případě přípravy aerogelu)
 - získáním materiálu s monodisperzní velikostí pórů pomocí vhodných podmínek
- e) Stabilizace – při odstranění povrchových –OH skupin dochází ke stabilizaci vzorku a vzniku tuhého produktu. Většinou to znamená vystavení vzorku teplotám 500 – 800 °C.

- f) Žihání (densifikace) – žihání vzorek vystavujeme, chceme-li zvýšit jeho hustotu a pevnost. Při vysokých teplotách zanikají póry a materiál se přibližuje syntetickému křemenu. Teplotu densifikace ovlivňuje několik faktorů:
- rozměry pórů
 - hustota zesíťování
 - specifický povrch,...

Pro densifikaci alkoxidových gelů postačuje teplota 1000 °C, pokud se však jedná o gely připravené podle Schoupa, je třeba vystavit je teplotám v rozsahu 1500 – 1720 °C. Produkt bude mít významně vyšší homogenitu a hustotu, použijeme-li gel s monodisperzní velikostí pórů. Tyto materiály mohou být poté použity i v optických aplikacích.

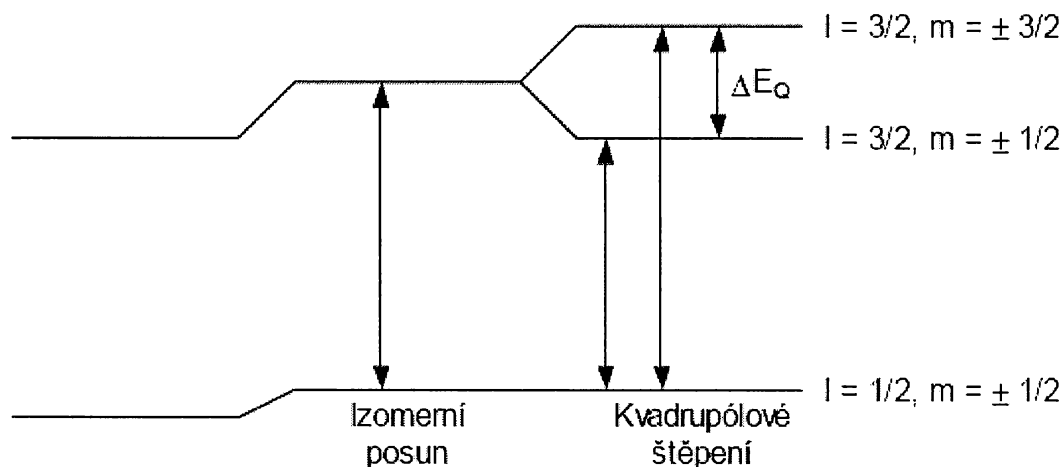
4.3. Metody studia nanokompozitů^[13,14]

4.3.1. Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie je metoda využívající ke studiu magnetických a elektrických vlastností vzorku bezodrazovou jadernou absorpci γ záření. Interakce atomu se svým okolím prostřednictvím elektronového obalu vede k rozštěpení a posunu jaderných hladin. Informace o přechodech mezi těmito podhladinami získané prostřednictvím Mössbauerovy spektroskopie vypovídají o chemických, magnetických a strukturních vlastnostech vzorku. Klíčovým bodem této metody je bezodrazová jaderná emise a absorpce γ záření (Mössbauerův efekt). Vliv elektronové konfigurace a okolních atomů se může projevit třemi způsoby – chemickým posunem, kvadrupólovým štěpením a magnetickým štěpením.

Chemický posun je spojen se změnou valence nebo elektronové struktury kationu kovu absorbujícího rezonanční γ záření. Pokud dochází ke změně valence nebo elektronového uspořádání, mění se nepatrně i hustota náboje v jádře, objem jádra a tedy i vzdálenost mezi jadernými hladinami. Rezonanční absorpce γ záření tedy odpovídá odlišné energii γ záření. Pro postihnutelnost této změny je třeba plynule měnitelné energie γ záření. Toho je dosaženo pomocí Dopplerova jevu. Výsledky měření jsou potom zaznamenávány jako závislost četnosti γ záření na relativní rychlosti, jakou se vůči sobě pohybují emitör a absorbér γ záření. Při určitých rychlostech dochází k poklesu měrné četnosti, což je projevem rezonanční absorpce. Pokud dochází k rezonanční absorpci při nulové relativní rychlosti, jsou atomy emitöru i absorböru ve stejném chemickém stavu. Samotný chemický posun je definován jako relativní rychlost a je udáván v mm/s.

Ke kvadrupólovému štěpení dochází, je-li jaderný spin $I > 1/2$ (náboj je tedy rozložen nesymetricky). Přítomnost asymetrického elektrického pole, způsobeného nesouměrnou distribucí elementárního náboje nebo nesymetrickým uspořádáním okolních ligandů, vede ke štěpení jaderných energetických hladin. Distribuce náboje je popsána gradientem elektrického pole (EFG – electric field gradient). V případě izotopů s excitovaným stavem $I = 3/2$ se tento rozštěpí na dva podstavy $m_I = \pm 1/2$ a $m_I = \pm 3/2$ (viz Obrázek 7), což nám poskytuje dvě spektrální čáry, tedy dublet.



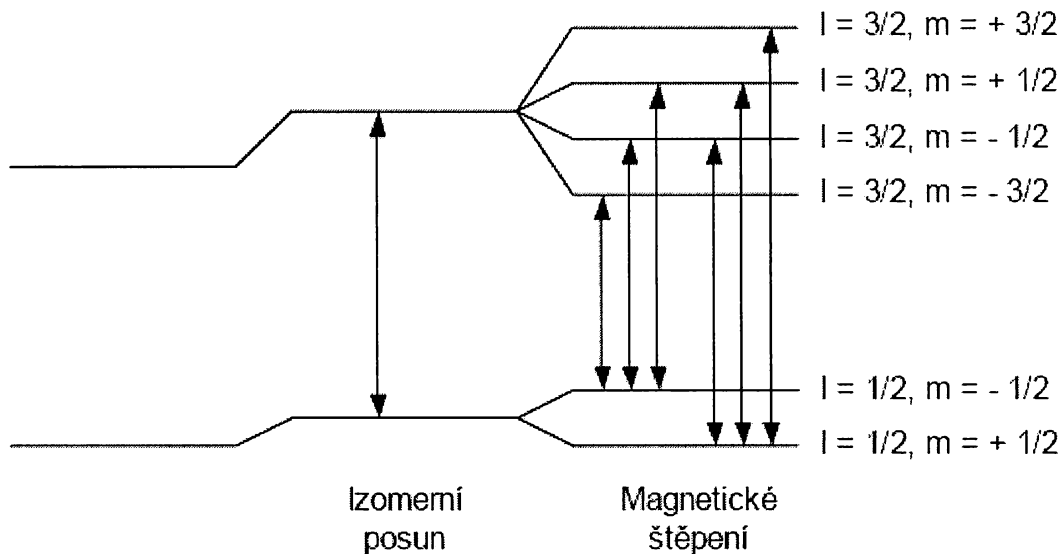
Obrázek 6: Schéma kvadrupólového štěpení

Posledním typem interakce je štěpení rezonanční linie vlivem magnetického pole (tzv. velmi jemné štěpení). Tento jev je obdobný štěpení energetických hladin orbitálních elektronů působením magnetického pole. Podobně se rozštěpí jaderné hladiny, jestliže zkoumaná látka jeví magnetické vlastnosti, tedy jestliže se zkoumaná jádra nacházejí ve velmi jemném magnetickém poli daném vnitřní strukturou látky. Každá hladina se štěpí na $2I + 1$ podhladin, kde I je spinem jaderné hladiny. Celkové magnetické pole můžeme obecně vyjádřit jako součet

$$B_{\text{eff}} = (B_{\text{kontakt}} + B_{\text{orbital}} + B_{\text{dipól}}) + B_{\text{aplikované}} .$$

Příspěvky uvedené v závorce jsou způsobeny vlastním magnetickým polem atomu, který nemá plně zaplněné hladiny. B_{kontakt} je způsoben spinem těch elektronů, které polarizují spinovou hustotou v jádrech. B_{orbital} je způsoben orbitálnímu momentem elektronů a $B_{\text{dipól}}$ je pole magnetického dipólu způsobené pohybem elektronů. Přechody mezi základním a excitovaným stavem se mohou odehrát pouze za podmínky, že m_I se změní o jedna nebo o nula. Pro přechod mezi $1/2$ a $3/2$ je tedy celkem šest možných stavů (viz Obrázek 8). Poloha

píků souvisí se štěpením energetických hladin, jejich rozestup je přímo úměrný B_{eff} a jejich intenzita závisí na úhlu mezi spinovým momentem jádra a gamma zářením.



Obrázek 7: Vznik magnetického štěpení

4.3.2. Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je obdobou běžné mikroskopie. Médiem nesoucím informaci o vzorku je však elektron urychlený vysokým napětím. Díky vysoké rychlosti, na kterou jsou elektrony urychleny, se začnou projevovat jejich vlnové vlastnosti – jedná se vlastně o záření s velmi malou vlnovou délkou. Teoretické rozlišení mikroskopu je dáno vlnovou délkou proudu elektronů (závisí tedy na urychlovacím napětí), praktické rozlišení je však znatelně nižší, což je dáno kvalitou použitých magnetických čoček a snímacího zařízení. Principem elektronové mikroskopie je proud elektronů ve vakuu dopadající na vzorek. V závislosti na druhu snímačů jsou rozlišeny dva základní přístupy. Jsou-li snímány elektrony vzorkem prošlé (případně difraktované), jedná se o transmisní elektronovou mikroskopii TEM. Použijeme-li vysoké urychlovací napětí, rozlišení se přiblíží k rozlišení jednotlivých atomů. V tomto případě mluvíme o vysokorozlišovací elektronové mikroskopii HR TEM. U transmisního elektronového mikroskopu se používá několik druhů úprav vzorku před samotným pozorováním – metoda obtisků (replik), ultratenkých řezů a elektrochemického leptání. Pakliže jsou snímány elektrony vzorkem odražené, jedná se o skenovací (rastrovací) elektronovou mikroskopii SEM. Zde jsou rozlišovány čtyři druhy elektronů opouštějících vzorek: odražené, primární, Augerovy a sekundární. Touto metodou lze dosáhnout vysokých zvětšení, řádově až 1 000 000 násobného zvětšení.

U některých vzorků lze pozorovat ztrátu ostrosti obrazu. Toto je řešeno nanášením vrstvičky kovy o tloušťce 10 – 20 nm. Tím je zvýšena vodivost vzorku. Tato úprava je samozřejmostí u nevodivých materiálů. Používanými kovy jsou zlato, platina nebo slitina platiny a paladia.

Elektronová mikroskopie poskytuje kromě informací o topografii vzorku i informace o jeho složení. Dalším využitím elektronové mikroskopie je mikroelektronika. Vzhledem k tomu, že proud elektronů je ovlivněn magnetickým polem, můžeme například pozorovat magnetické pole vytvářené pracující polovodičovou součástkou. Takto lze určit prvkové složení a při porovnání s vhodným standardem i jejich zastoupení.

4.3.3. EDX mikroanalýza

V této metodě se používá podobného uspořádání, jako v případě skenovací elektronové mikroskopie. Vzorek je vystaven proudu elektronů s vysokou energií. Ty vyřázejí z atomů na povrchu vzorku sekundární elektrony. Rentgenová záření emitované při následné relaxaci elektronového obalu jsou charakteristická pro každý prvek. Díky tomu jsme schopni určit prvkové složení povrchu vzorku až do hloubky zhruba jednoho mikrometru.

4.3.4. Magnetická měření

Tato metoda využívá časové závislosti magnetizace indukované střídavým magnetickým polem. Tím získáváme informaci o dynamice magnetizace. Nejprve je k malému, časově stálému magnetickému, poli přidána střídavá složka s nízkou frekvencí. Předpokládáme, že dosud je magnetizace vzorku schopna reagovat na změnu směru magnetického pole. Tehdy je měření totožné s měřením hysterezní křivky. Budeme-li však zvyšovat frekvenci střídavé složky, od jistého okamžiku začne magnetizace vzorku za směrem magnetického pole zaostávat. Takto získáme informaci o magnetické dynamice zkoumaného materiálu.

Výhodou těchto měření je jejich vysoká citlivost na změnu směrnice křivky, což umožňuje zaznamenat relativně malé změny magnetizace i při vysoké intenzitě vloženého pole. Nejčastěji se tato měření používají pro proměření závislosti magnetických parametrů látky na teplotě a frekvenci střídavého magnetického pole. To nám poskytuje mimo jiné informace o magnetické susceptibilitě, saturační magnetizaci, „měkkosti“ feromagnetických látek a o teplotách významných pro magnetické chování látky (teplota blokace, Curieova a Néelova teplota).

5.Cíl práce

Cílem předkládané práce bylo připravit nanočástice kovového železa, kobaltu a niklu metodou sol-gel. Tato příprava vychází z dusičnanů vázaných v amorfním gelu SiO₂. Tyto budou poté v matrici převedeny žiháním na odpovídající oxidy a v závěrečné fázi redukovány proudem vodíku za zvýšené teploty až na kovové částice.

Nanočástice jsou v poslední době v popředí zájmu mnoha laboratoří pro jejich možné využití pro nejrůznější aplikace. Pro jejich přípravu existuje mnoho cest, přičemž cesta metodou sol-gel přináší hned několik výhod – homogenní vzorek, nízká instrumentální náročnost, nízká teplota přípravy. Proto byla zvolena pro přípravu vzorku i v tomto případě.

Námi připravené částice mají možné využití při katalýze. O těchto nanočásticích se uvažuje jako o katalyzátoru, který by bylo možno využít při rozkladu methanu na vodík v palivových článcích^[9]. Díky jejich velikosti je možné je rovněž využít pro potřeby magnetického chlazení.

Díky skutečnosti, že kovové železo, kobalt i nikl jsou ferromagnetické, nabízejí se další možnosti charakterizace a studia těchto materiálů. Navíc je možné tyto částice potenciálně využít při magnetickém chlazení.

6. Praktická část

6.1. Použité chemikálie

Dusičnan železitý – nonahydrát Lachema

Dusičnan kobaltnatý – hexahydrát Lachema

Dusičnan nikelnatý – hexahydrát Lachema

Tetraethoxysilan – Fluka

Formamid – Fluka

Methanol – Fluka

Kyselina dusičná – konc. Lachema, zředěná na 0,05 M destilovanou vodou

6.2. Metody charakterizace

6.2.1. Prášková rentgenová difrakce

Vzorky byly měřeny na přístroji Philips X – pert umístěném v laboratoři práškové rentgenové difrakce na geologické sekci PřF UK. K měření byla použita měděná katoda PW3373/00 Cu LFF DK137441. Byly použity vlnové délky $K\alpha_1$ (1,5405980 Å) a $K\alpha_2$ (1,5444260 Å). Poměr intenzit $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$ byl 2:1. Vzorky byly před měřením rozemlety. Měřený rozsah úhlů 2θ byl 5° až 80°.

6.2.2. Mössbauerova spektroskopie

Vzorky byly měřeny na spektrometru Wissel v laboratoři MFF UK v Tróji. Bylo použito transmisního uspořádání se scintilačním detektorem ND-220-M, který se skládá z krystalu NaI dopovaným Tl, fotonásobiče a předzesilovače. Vzorky byly před měřením rozemlety. Jako standardu pro všechny vzorky bylo použito α -Fe.

6.3. Příprava vzorků

6.3.1. Příprava gelu

Množství sloučenin použitých k přípravě gelu jsou shrnuta v tabulce 1:

Pořadí přidání	Sloučenina	Množství
1	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	1,01 g
2	0,05 M HNO ₃	4,5 g
3	CH ₃ OH	7,0 g
4	Formamid	2,25 g
5	TEOS	10,6 g

Tabulka 1: Příprava výchozích gelů

Při přípravě gelu z dusičnanu kobaltnatého a nikelnatého bylo použito stejných množství jako v Tabulce 1, pouze dusičnan železitý byl nahrazen 0,72 g Co(NO₃)₂ · 6H₂O, případně Ni(NO₃)₂ · 6H₂O. Molární poměr vody : TEOS jest 5:1, poměr železa : TEOS je 1:20. Směs byla pipetována do plastových kyvet 1,0 x 0,3 cm a umístěna do termostatu při 40 °C pro urychlení gelace přes noc. Poté byl gel ponechán zestárnout.

6.3.2. Sušení gelu

Gel byl vytažen z kyvet a umístěn na síťku, na které byl poté umístěn do sušící trubice obsahující nasycené páry ethanolu. Tato trubice byla poté uzavřena a zahřívána konstantně na 40 °C. Do trubice byl dále zaváděn N₂ rychlostí přibližně bublina za vteřinu. Gel byl vytažen po třech – čtyřech dnech, kdy již nebylo okénko sušící trubice oroseno parami ethanolu.

6.3.3. Žihání gelu

Vysušený gel byl narovnan do keramické lodičky a umístěn do pece s programovatelnou teplotou. Tato byla uzavřena gumovými špunty a evakuována. Parametry programu žihání jsou shrnuty v Tabulce 2:

Čas, min	Konečná teplota úseku, °C
1400	300
600	900
120	900

Tabulka 2: Parametry žihání gelů

Vzorek byl ponechán chladnout v peci při vakuu.

6.3.4. Redukce vodíkem

Všechny vzorky byly podrobeny redukci vodíkem ve třech sériích (vzorek obsahující železo ve čtyřech). Redukce probíhala ve stejné peci jako žhání gelu. Uzavřená trubice byla 30 minut proplákována dusíkem za laboratorní teploty, aby se v ní nenacházel kyslík. Poté byl do trubice přiváděn vodík rychlostí bublina za sekundu a zapnuto zahřívání podle Tabulky 3:

Série		Krok 1	Krok 2
H01	Čas, min	60	120
	Cílová teplota, °C	500	500
	Teplotní růst, °C/min	8	0
H02	Čas, min	90	120
	Cílová teplota, °C	800	800
	Teplotní růst, °C/min	8,5	0
H03	Čas, min	45	240
	Cílová teplota, °C	1000	1000
	Teplotní růst, °C/min	21,5	0
H04	Čas, min	30	1260
	Cílová teplota, °C	1000	1000
	Teplotní růst, °C/min	32,5	0

Tabulka 3: Parametry redukcí vodíkem

(Hodnoty teplotního růstu byly zaokrouhleny na půl stupně za minutu.)

Vzorky byly ponechány den v chladnoucí peci v proudu dusíku.

7. Výsledky

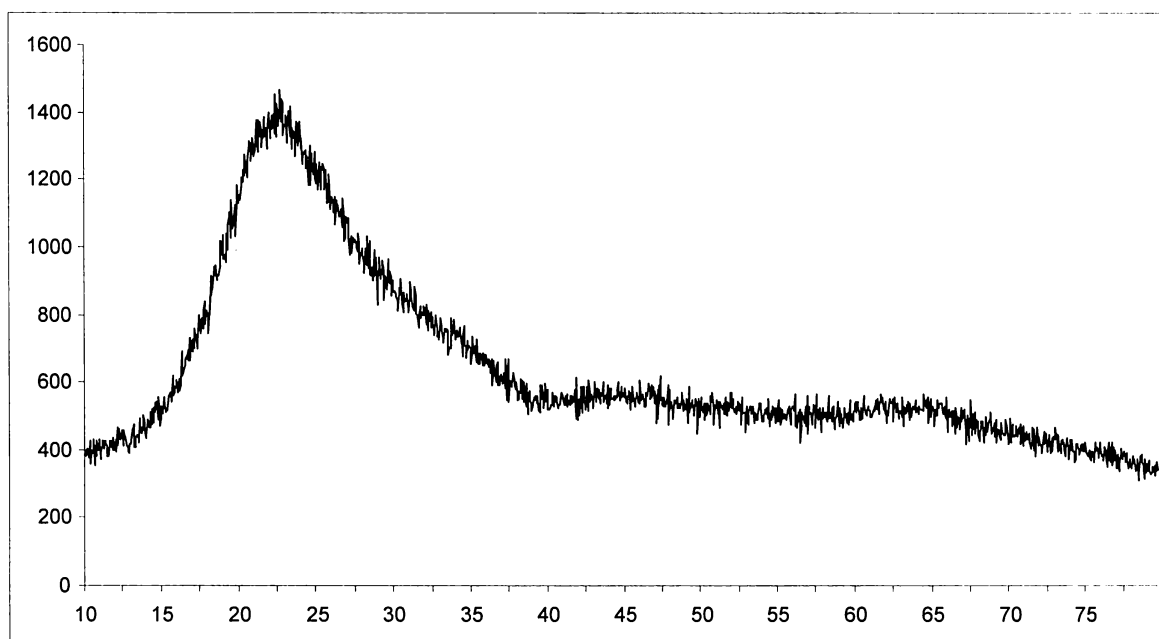
7.1. Metody charakterizace

Připravené vzorky byly charakterizovány různými fyzikálními metodami. Vzorky série H01, H03 s pomocí rentgenové difrakce a Vzorky obsahující železo ze sérií H01 – H04 Mössbauerovou spektroskopií.

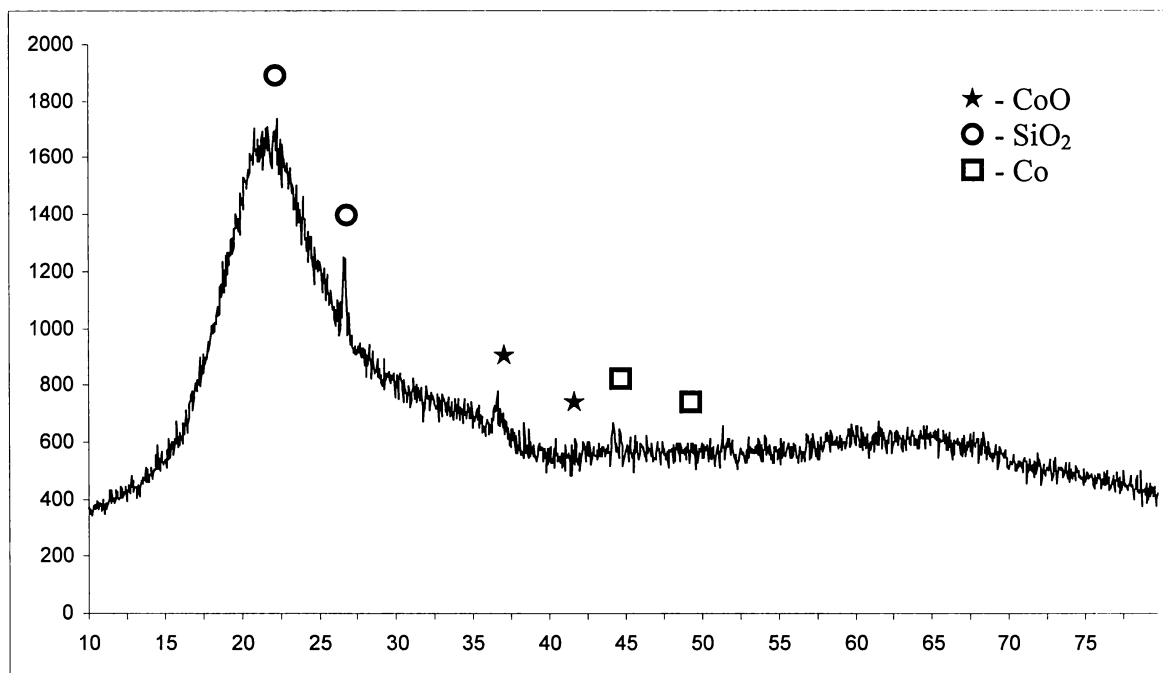
7.1.1. Rentgenová difrakce

Na obrázcích 8 - 10 jsou zobrazeny práškové rentgenogramy vzorků série H01. Dále na obrázcích 11 - 13 jsou zobrazeny rentgenogramy vzorků H03. Mezi sériemi je patrný rozdíl ve vzhledu píků – v případě H01 nejsou píky zřetelné a nelze s jistotou určit, o jakou látku se jedná, jde se spíše o odhad, kdežto u série H03 jsou již píky ostré a snadno přiřaditelné.

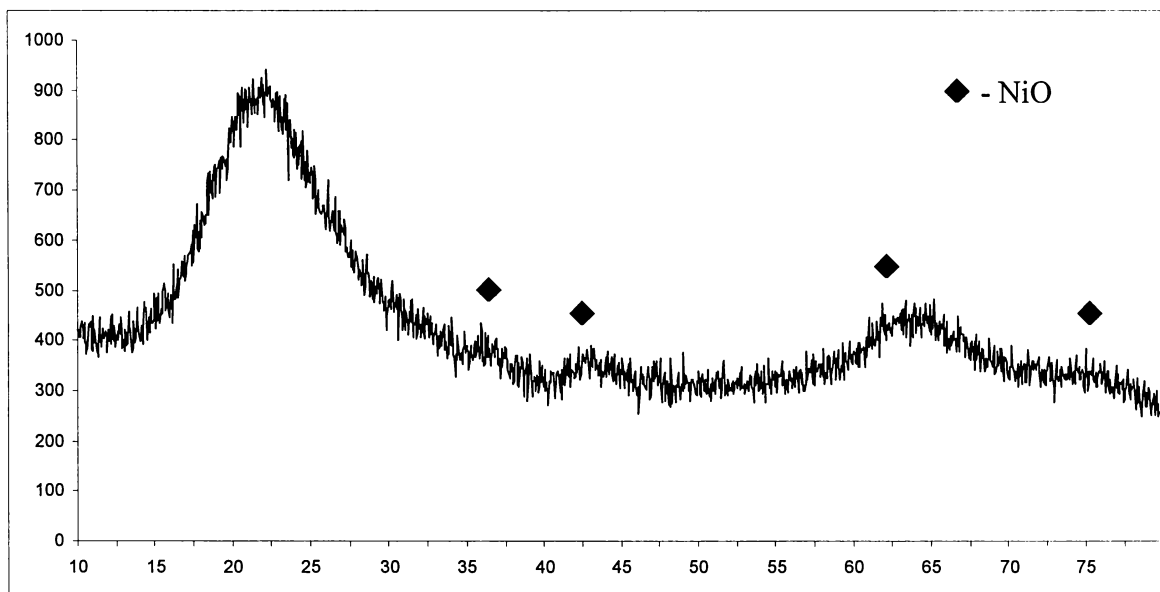
U první série je dobře patrný pás okolo 23° (2 theta), který odpovídá amorfnímu SiO_2 . V sérii H03 již dochází u kobaltu a železa k jeho snižování vlivem částečné krystalizace křemene. U vzorku obsahujícího železo ze série H03 jsou na rentgenogramu patrné píky odpovídající krystalickému fayalitu. U vzorků Fe – H03 a Co – H03 rentgenogram potvrzuje přítomnost kovových nanočástic. U Ni – 03 jest Ni přítomen společně s NiO.



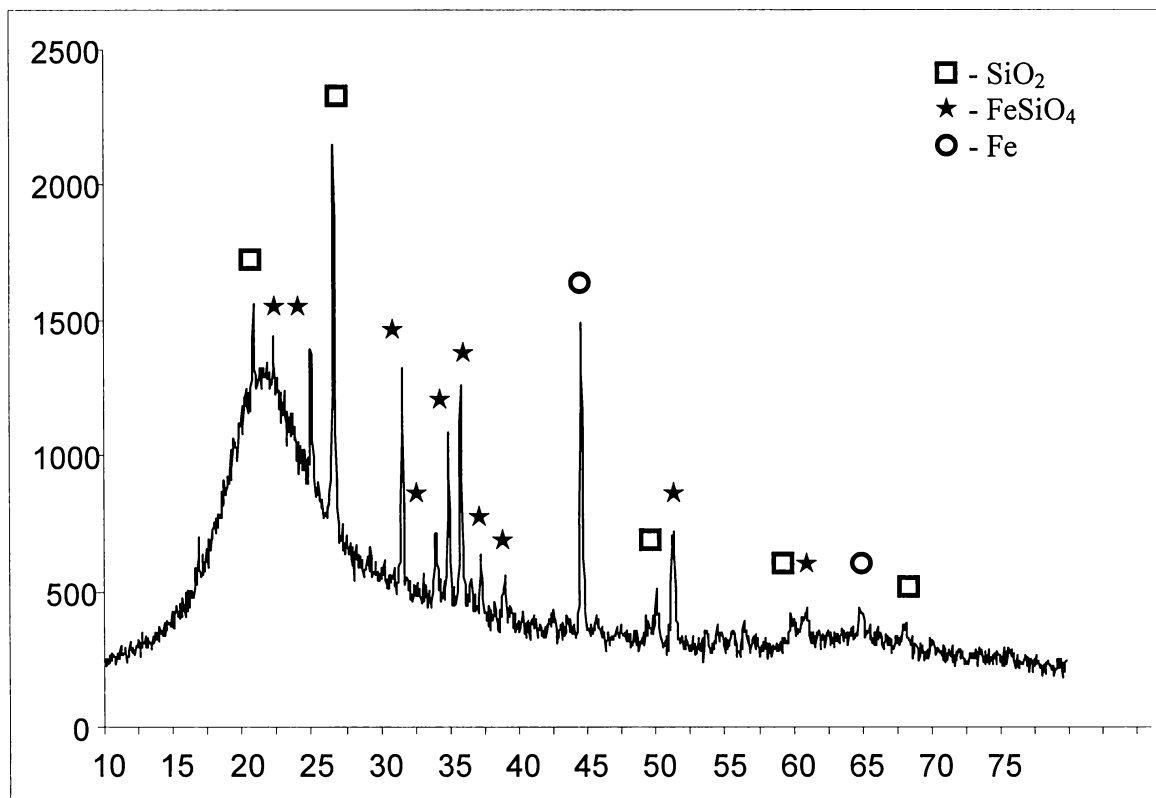
Obrázek 8: Rentgenogram vzorku Fe-H01



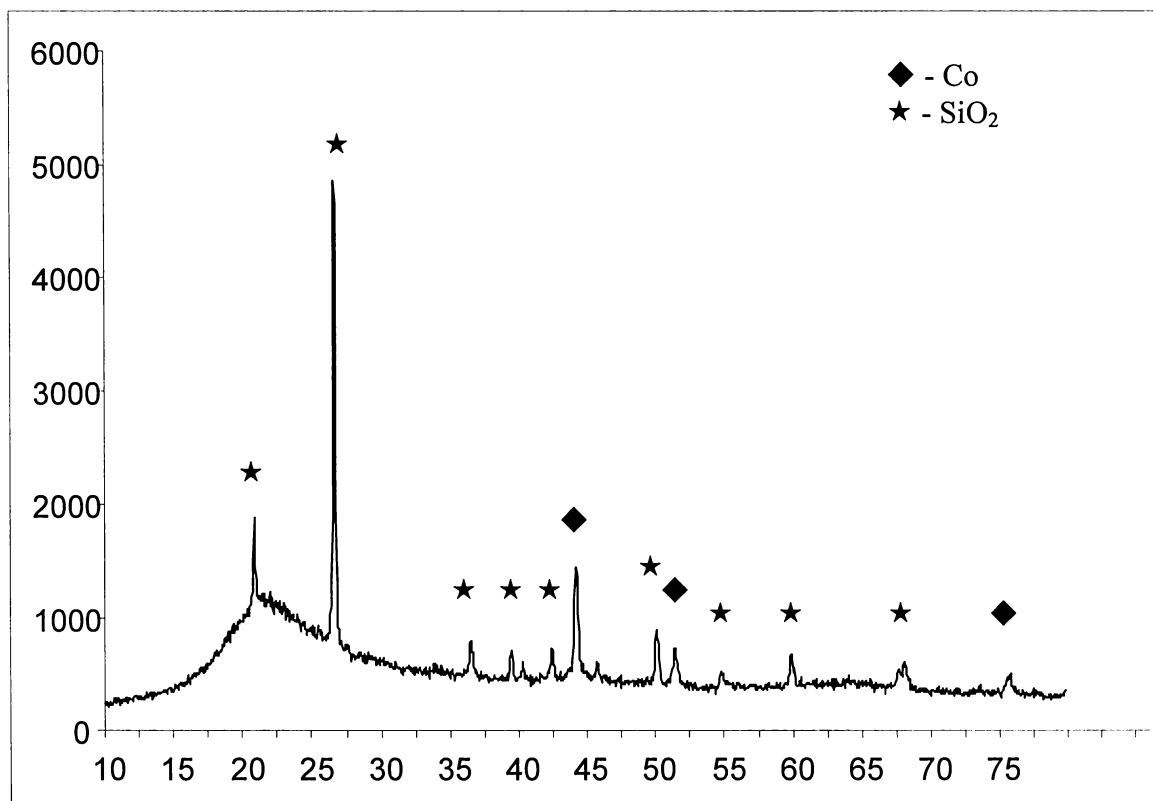
Obrázek 9: Rentgenogram vzorku Co-H01



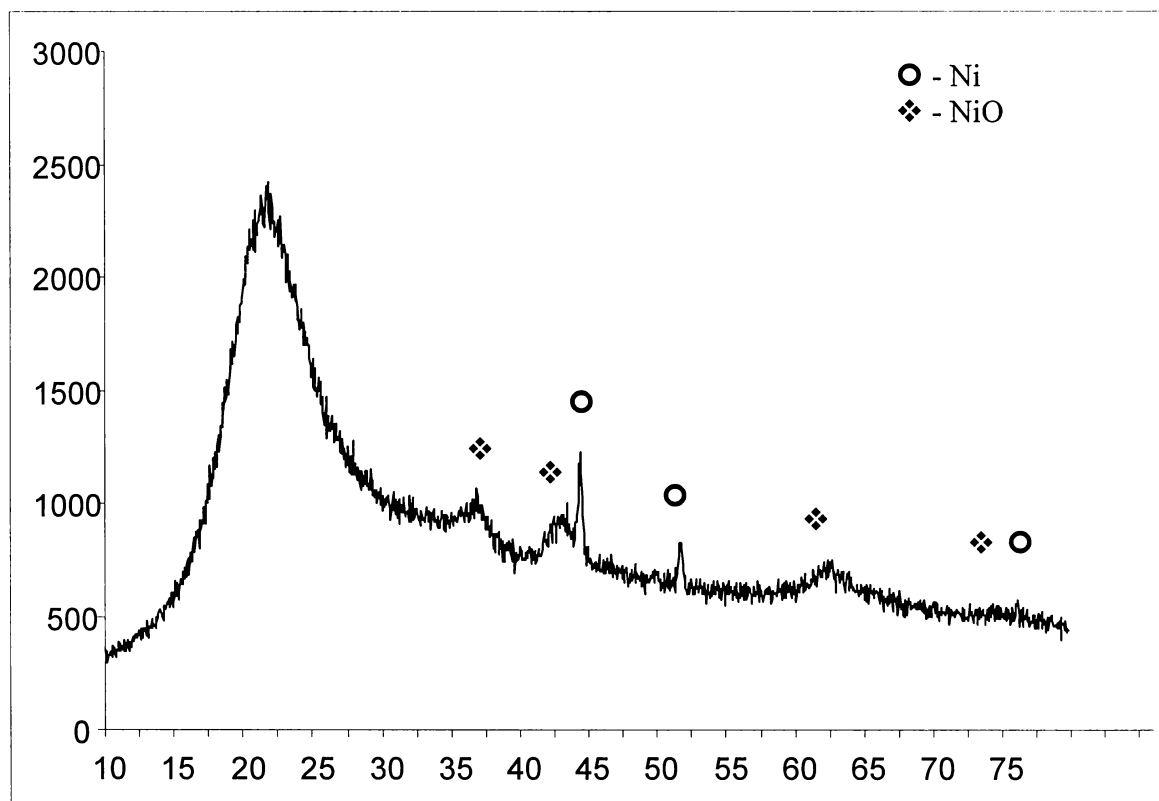
Obrázek 10: Rentgenogram Ni-H01



Obrázek 11: Rentgenogram vzorku Fe-H03



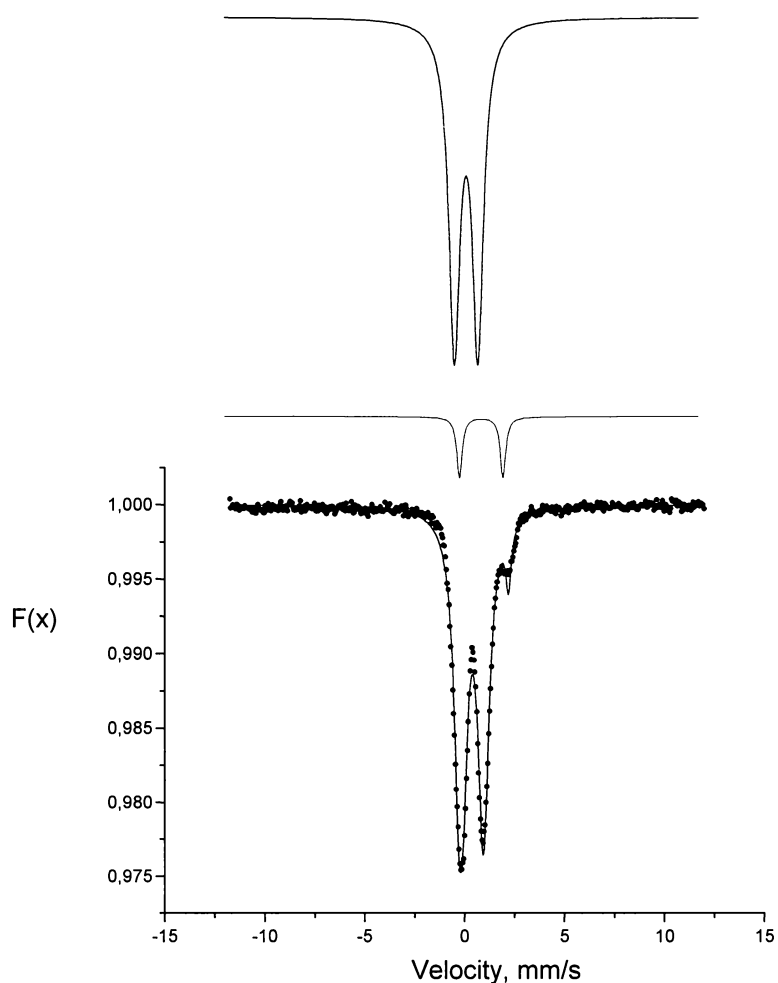
Obrázek 12: Rentgenogram vzorku Co-H03



Obrázek 13: Rentgenogram vzorku Ni-H03

7.1.2. Mössbauerova spektroskopie

Na obrázcích 14 - 17 jsou zobrazeny grafy Mössbauerových spekter měřených pro vzorky FeH01, FeH02, FeH03 a FeH04. Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty. Parametry fitů jednotlivých grafů jsou shrnuty příslušných tabulkách pod grafy. Pro účely hodnocení naměřených dat byly bezodrazové faktory považovány za rovny jedné.



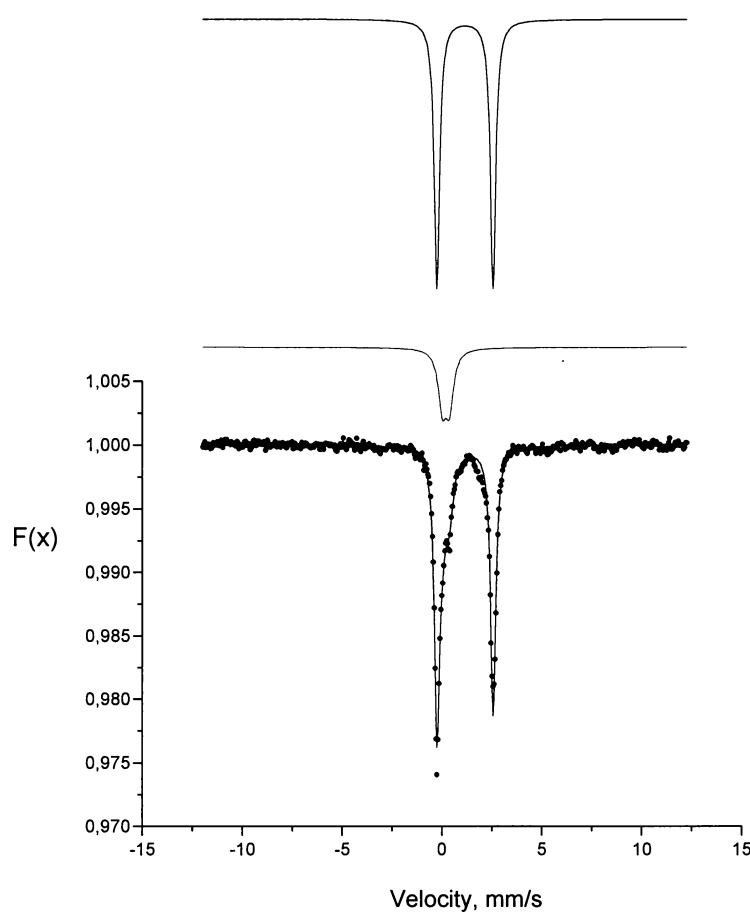
Obrázek 14: Mössbauerovo spectrum vzorku FeH01

	Isomer shift δ	Quadrupole splitting ΔE_Q	Hyperfine field B_{hf} (T)	FWHM (pološírka) Γ	Surface area	Interpretation
Subsp. 1	1,10 mm/s	2,19 mm/s		0,32 mm/s	8%	Fe ²⁺
Subsp. 2	0,35 mm/s	1,18 mm/s		0,67 mm/s	92%	Fe ³⁺

Tabulka 4: Parametry fitu spektra vzorku FeH01

Na obrázku 14 je zobrazen graf získaný Mössbauerovou spektroskopií vzorku FeH01, tedy vzorku, který byl redukován ve vodíku při teplotě 500 °C po dobu dvou hodin. V grafu jsou

patrné dva dublety, přičemž výraznější lze na základě izomerního posunu přiřadit k Fe^{3+} (izomerní posun přibližně mezi 0,15 – 0,5). Méně výrazný dublet potom přináleží Fe^{2+} (izomerní posun přibližně mezi 0,9 – 1,5). Ve vzorku nebylo nalezeno železo v oxidačním stupni Fe^0 . Z plochy pod jednotlivými křivkami, které jsou přímo úměrné obsahu železa v jeho jednotlivých neekvivalentních polohách (případně fázích), byl stanoven přibližný poměr zastoupení iontů ve vzorku $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$. Z tohoto poměru je zřejmé, že podmínky redukce nebyly dostatečně drastické na to, aby zredukovaly železo až do oxidačního stupně Fe^0 . Dokonce pouze malá část železa ve vzorku byla zredukována na Fe^{2+} (8 %). Další vzorky byly tedy vystaveny podmínkám drastičtějším.

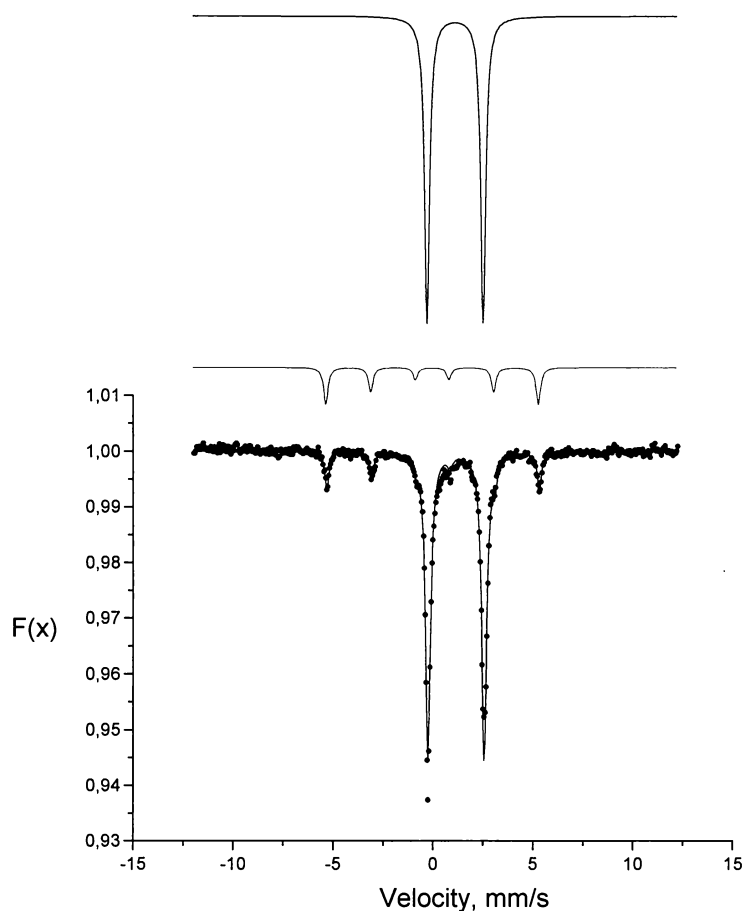


Obrázek 15: Mössbauerovo spektrum vzorku FeH02

	Isomer shift δ	Quadrupole splitting ΔE_Q	Hyperfine field B_{hf} (T)	FWHM (pološírka) Γ	Surface area	Interpretation
Subsp. 1	0,20 mm/s	0,37 mm/s		0,48 mm/s	24%	Fe^{3+}
Subsp. 2	1,16 mm/s	2,81 mm/s		0,31 mm/s	76%	Fe^{2+}

Tabulka 5: Parametry fitu spektra vzorku FeH02

Na obrázku 15 je zobrazen graf získaný Mössbauerovou spektroskopií vzorku FeH02, tedy vzorku redukovaného proudem vodíku při teplotě 800 °C po dobu dvou hodin. V tomto grafu je již dublet příslušející Fe^{2+} výraznější a na základě plochy pod křivkou fitu byl jeho obsah stanoven na 76 %. Ani v tomto vzorku však nebylo nalezeno železo Fe^0 a tedy ani tyto podmínky nebyly dostatečně drastické pro redukci železa až do oxidačního stupně Fe^0 a pro další vzorky bylo tedy třeba použít vyšší teploty redukce.



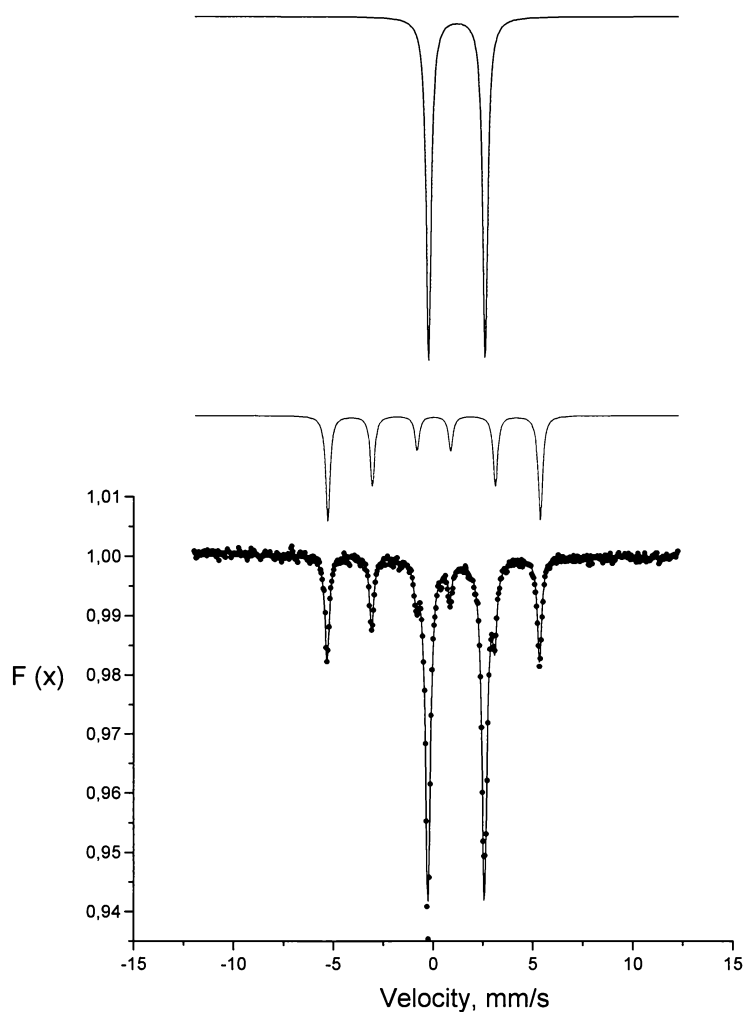
Obrázek 16: Mössbauerovo spectrum vzorku FeH03

	Isomer shift δ	Quadrupole splitting ΔE_Q	Hyperfine field B_{hf} (T)	FWHM (pološírka) Γ	Surface area	Interpretation
Subsp. 1	1,16 mm/s	2,81 mm/s		0,30 mm/s	83%	Fe^{2+}
Subsp. 2	0,00 mm/s	-0,01 mm/s	33,0	0,26 mm/s	17%	Fe^0

Tabulka 6: Parametry fitu spektra vzorku FeH03

Na obrázku 16 je zobrazen graf příslušející Mössbauerovu spektru naměřeném pro vzorek FeH03, tedy vzorek redukovaný proudem vodíku při teplotě 1000 °C po dobu dvou hodin. V grafu se již nevyskytuje dublet odpovídající trojmocnému železu Fe^{3+} (izomerní posun 0,15–0,5). Veškeré železo ze vzorku bylo zredukováno buď na železo dvojmocné Fe^{2+} , nebo

na železo kovové Fe^0 . Kovovému železu v grafu odpovídá sextet s izomerním posunem rovným nule. Z ploch pod jednotlivými křivkami byl stanoven poměr zastoupení jednotlivých forem. Obsah kovového železa jest 17 %. Vzhledem k podmínkám, kterým byl tento vzorek vystaven je zřejmé, že k redukci železa až do stavu Fe^0 dochází jen neochotně. Původ dvojmocného Fe^{2+} nelze na základě Mössbauerových spekter určit. Z porovnání s výsledky práškové rentgenové difrakce tohoto vzorku (obrázek 11, strana 28) vyplývá, že se s největší pravděpodobností jedná o fayalit, což je jedno z vysvětlení, proč k redukci dochází jen velmi obtížně.



Obrázek 17: Mössbauerovo spectrum vzorku FeH04

	Isomer shift δ	Quadrupole splitting ΔE_Q	Hyperfine field B_{hf} (T)	FWHM (pološírka) Γ	Surface area	Interpretation
Subsp. 1	1,16 mm/s	2,83 mm/s		0,30 mm/s	65%	Fe^{2+}
Subsp. 2	0,00 mm/s	0,01 mm/s	33,1	0,26 mm/s	34%	Fe^0

Tabulka 7: Parametry fitu spektra vzorku FeH04

Na obrázku 17 je zobrazen graf Mössbauerovy spektroskopie pro vzorek FeH04, tady vzorek redukovaný proudem vodíku při teplotě 1000 °C po dobu 21 hodin. Sextet odpovídající kovovému železu Fe⁰ je již výraznější než u předchozího vzorku. Ve vzorku stále přetrvává dvojmocné železo Fe²⁺. Vzhledem ke skutečnosti, že se parametry fitu dubletu (izomerní posun a kvadrupólové štěpení) shodují s dubletem Fe²⁺ u vzorku FeH03, lze předpokládat i u tohoto vzorku přítomnost fayalitu. Poměr ploch pod grafy jednotlivých fitů byl spočítán $Fe^{2+} / Fe^0 = 0,65 / 0,34$.

Z naměřených dat vyplývá, že železo v nanokompozitních vzorcích se redukuje velmi obtížně. Toto by bylo možné přisoudit dvěma skutečnostem. První je fyzikálního původu – vzhledem k velikosti pórů je pro molekuly vodíku obtížnější dostat se k atomům železa obsaženým ve vzorku. Druhé vysvětlení rázu spíše chemického je založeno na tvorbě fayalitu při vyšších teplotách, který je obtížněji redukovatelný nežli předpokládaná forma dvoumocného železa Fe⁰.

8. Diskuse

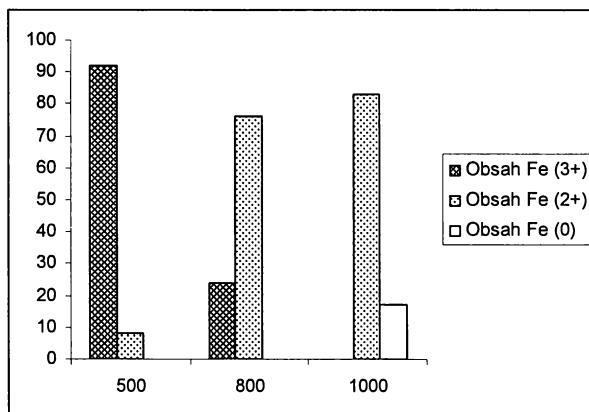
V rámci předkládané bakalářské práce byly připraveny kovové nanočástice železa, kobaltu a niklu v matici SiO_2 metodou sol-gel. Ze tří sérií vzorků obsahovala kovové nanočástice v uspokojivé míře až série třetí. Zdaleka nejvíce uspokojivé výsledky byly poté zaznamenány u nanočástic kobaltu, který byl zcela zredukován na kovový kobalt.

Připravené nanokompozity byly charakterizovány práškovou rentgenovou difrakcí, nanokompozity obsahující železo byly dále charakterizovány Mössbauerovou spektroskopií.

Práškovou rentgenovou difrakcí byly zkoumány pouze vzorky série H01 a H03. U vzorku CoH03 byla rentgenovou difrakcí prokázána přítomnost kovového kobaltu v matici SiO_2 . U vzorku NiH03 je v nanokompozitu přítomen i oxid nikelnatý. O jejich vzájemném poměru nelze z difraktogramu nic říci. V případě FeH03 je kromě kovového železa v matici přítomen i minerál fayalit, který pravděpodobně významně znesnadňuje redukci na kovové železo.

Mössbauerovou spektroskopií byly zkoumány všechny vzorky obsahující železo (FeH01, FeH02, FeH03 a FeH04). U vzorků FeH01 a FeH02 bylo díky ní dokázáno, že neobsahují železo zredukované až do oxidačního stupně Fe^0 . Ve vzorcích FeH03 a FeH04 již bylo kovové železo přítomno. Po srovnání s práškovou rentgenovou difrakcí vzorku FeH03 lze s největší pravděpodobností říci, že dvojmocné železo přítomné ve vzorku FeH04 jest rovněž vázáno ve fayalitu.

Po srovnání s literaturou^[15] bylo zjištěno, že podmínky nutné k redukci kovových částic obsažených v nanokompozitu jsou mnohem drastičtější nežli je tomu u objemových vzorků kovových oxidů (redukce na Fe^0 začíná již při 350 °C). Toto je pravděpodobně dáno obtížnější cestou molekul vodíku k atomům kovu skrze síť SiO_2 . U železa je tento vzrůst nároků na redukční podmínky ještě umocněn reakcí s maticí za tvorby obtížně redukovatelného fayalitu.



Tabulka 8: Závislost obsahu forem železa na teplotě redukce

9. Závěr

V rámci předkládané bakalářské práce byly připraveny křemičité nanokompozity obsahující částice kovu. Pro kompozity obsahující železo nebylo dosaženo Fe^0 , protože došlo k reakci s křemičitou maticí za vzniku obtížně redukovatelného fayalitu. Rovněž u kompozitů obsahujících nikl nebyl obsah Ni^0 stoprocentní, příčiny tohoto nemohly být určeny z rentgenové difrakce. Vzorek kobaltu naproti tomu obsahoval pouze Co^0 .

10. Seznam použitých zkratek

B – vektor magnetické indukce

B_{hf} – hyperjemné magnetické štěpení

C – Currieova konstanta

C' – Curie – Weissova konstanta

χ – Magnetická susceptibilita

Γ – pološířka píku

δ – izomerní posun

ΔE_Q – kvadrupólové štěpení

H – intenzita magnetického pole

H_C – koercivní pole

HR TEM – vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie

I – moment hybnosti atomového jádra

K – konstanta anizotropie

K_B – Boltzmannova konstanta

M - magnetizace

M_R – remanentní magnetizace

M_S – saturační magnetizace

m_I – vektor magnetického momentu

R_H – hydrolytický poměr

R_M – poměr obsahu modifikátoru / obsahu alkoxydu

SEM – skenovací elektronová mikroskopie

T – teplota

T_B – teplota blokace

T_C – Currieova teplota

T_N – Néelova teplota

TEM – transmisní elektronová mikroskopie

TEOS – tetraethoxysilan

TMOS – tetramethoxysilan

11. Použitá literatura

- ¹ C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-gel science: *the physic and chemistry of sol-gel processing*", (Academic Press, Boston); (1990)
- ² Dislich H., *J.Non-Crystal. Solids* 80 (1986) 115-121
- ³ Yoldas E.B., *J.Non-Crystal. Solids* 83 (1986) 375-390
- ⁴ Chen K.C., Tsuchiya T., Mackenzie J.D., *J.Non-Crystal. Solids* 81 (1986) 227-237
- ⁵ Niznansky D., Rehspringer J.L., *J.Non-Crystal. Solids* 180 (1995) 191-196
- ⁶ Mackenzie J.D., *J.Non-Crystal. Solids* 100 (1988) 162-168
- ⁷ Brinker C.J., Hurd A.J., Frye G.C., Ward K.J., Ashley C.S., *J.Non-Crystal. Solids* 121 (1990) 294-302
- ⁸ Basumallick A., Biswas K., Mukherjee S., Das G.C.
- ⁹ Ermakova M.A., Ermakov D.Yu., *Catalysis Today* 77 (2002) 225–235
- ¹⁰ Dormann J.L., Viart N., Rehspringer J.L., Ezzir A., Niznansky D., *Magnetic properties of Fe₂O₃ particles prepared by sol-gel Method*
- ¹¹ Savii C., Popovici M., Enache C., Subrt J., Niznansky D., Bakardzieva S., Caizer C., Hrianca I., *Solid State Ionics* 151 (2002) 219– 227
- ¹² Roy S., Das D., Chakravorty D., Agrawal D.C., *J. Appl. Phys.*, 74, No. 7, 1993
- ¹³ Brázda P., *Nový způsob přípravy nanokompozitů Fe₂O₃/SiO₂ metodou sol-gel a jejich vlastnosti*, Diplomová práce
- ¹⁴ Holec P., *Nanokompozitní magnetické materiály pro lékařské využití: Příprava MgFe₂O₄/SiO₂ metodou sol-gel*, Diplomová práce
- ¹⁵ Richards M.A., Soled S.L., Fiato R.A., DeRites R.A., *Mat. Res. Bull.*, 18, pp. 829-833, 1983