

Vybrané nanočásticové systémy a jejich fyzikálně-chemické vlastnosti

Diplomová práce

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká Fakulta

Katedra anorganické chemie



**Vybrané nanočásticové systémy a jejich
fyzikálně-chemické vlastnosti**

Diplomová práce

Autor: Bc. Václav Tyrpekl

Školitel: RNDr. Daniel Nižňanský, Ph.D.


Školní rok: 2007/2008

Prohlášení

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

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze a Ústav Anorganické chemie AV ČR, v. v. i. je možné pouze po písemném souhlasu těchto institucí.

V Praze dne...*5. 5. 2008*.....

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'B. P. C.', written over a horizontal dotted line.

.....
podpis

Je mou milou povinností na tomto místě poděkovat svému školiteli Dr. Danieli Nižňanskému za trpělivé vedení diplomové práce. Rád bych poděkoval kolektivu skupiny elektronové mikroskopie a mikroanalýzy a Dr. J. Plockovi z ÚACH AV ČR.

Další mé velké díky patří Dr. Janě Vejpravové, Ph.D. z Katedry fyziky kondenzovaných látek MFF UK. Cennou pomocí, připomínky a návrhy dále přispěli: Prof. C. Cannas z UNICA, Itálie, MSc. A. Goméz Roca a Dr. M^a P. Morales z ICMM CSIC, Španělsko a L. Szatmary z ÚFCH JH AVČR.

Na posledním místě bych rád poděkoval rodině a blízkým.

OBSAH

Teoretická část.....	6
1. Úvod.....	7
2. Vybrané fyzikální vlastnosti pevných látek.....	10
2.1. Magnetismus.....	10
2.1.1. Diamagnetika.....	10
2.1.2. Paramagnetika.....	10
2.1.3. Feromagnetika, ferimagnetika a antiferomagnetika.....	11
2.1.4. Magnetismus nanočástic.....	13
2.2. Fotokatalytické vlastnosti materiálů.....	16
2.2.1. Polovodičové materiály.....	16
2.2.2. Mechanismus fotokatalýzy.....	17
2.2.3. Materiály a aplikace fotokatalýzy.....	18
3. Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti koloidních soustav.....	19
3.1. Zeta potenciál.....	19
3.1.3. Elektrostérická stabilizace koloidních roztoku.....	20
3.1.2. Stérická stabilizace koloidních roztoků.....	20
3.1.1. Elektrostatická stabilizace koloidních roztoků.....	20
3.2. Koloidní systémy s amfifilními látkami.....	21
3.2.1. Termodynamický popis micelizace.....	22
3.2.2. Kritická molární koncentrace.....	22
3.2.3. Mikroemulze.....	23
4. Struktury a vlastnosti vybraných materiálů.....	25
4.1. Oxid kobaltnato-železitý (ferit kobaltnatý).....	25
4.2. Oxid železnato-železitý (magnetit).....	26
4.3. Oxid železitý (maghemit).....	26
4.4. Oxid titaničitý.....	27
5. Metoda Sol-gel.....	28
5.1. Sol-gel procesy silikátových prekurzorů.....	29
6. Precipitace vodných roztoků přechodných kovů.....	31
7. Vybrané metody charakterizace.....	33
7.1. Elektronová mikroskopie.....	33
7.1.1. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	33
7.1.2. Skanovací elektronová mikroskopie (SEM).....	34
7.1.3. Sp. charakteristického rentgenového záření (EDX).....	35
7.2. Dynamický rozptyl světla DLS.....	35
7.3. Prášková rentgenová difrakce.....	36

7.4. Měření specifického povrchu.....	36
7.5. Magnetická měření.....	37
8. Cíl práce.....	38
Experimentální část.....	40
9. Metody charakterizace.....	41
10. Použité chemikálie.....	43
11. Nanokompozit $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	44
11.1. Syntéza nanočástic CoFe_2O_4	44
11.1.1 Syntéza $\text{Co}(\text{DS})_2$ a $\text{Fe}(\text{DS})_2$	44
11.1.2. Precipitace roztoků $\text{Co}(\text{DS})_2$ a $\text{Fe}(\text{DS})_2$	45
11.2. Syntéza $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	45
11.3. Výsledky a diskuze.....	46
11.3.1. Nanokrystaly $\text{CoFe}_2\text{O}_4(25)$	46
11.3.2. Nanokrystaly $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)$	48
11.3.3. Nanokompozit $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	53
11.4. Závěr.....	58
12. „Core-shell“ částice $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	59
12.1. Příprava nanokrystalů Fe_3O_4	60
12.2. Příprava „core-shell“ částic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	60
12.3. Výsledky a diskuze.....	61
12.3.1. Nanokrystaly Fe_3O_4	61
12.3.2. „Core-shell“ nanočástice $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	63
12.4. Závěr.....	70
13. Nanokompozit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$	71
13.1. Syntéza nanokrystalů $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	71
13.2. Syntéza povrchové vrstvy TiO_2	72
13.3. Výsledky a diskuze.....	73
13.3.1. Povrchově modifikované nanokrystaly maghemitu.....	73
13.3.2. Průběh srážení povrchové vrstvy TiO_2	79
13.3.3. Výsledný nanokompozit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$	81
13.4. Závěr.....	87
14. Celkový souhrn a závěr práce.....	88
15. Seznam použitých zkratk.....	89
16. Použitá literatura.....	91

Teoretická část

1. Úvod

„Jedna přirozenost se těší z druhé. Jedna přirozenost ničí druhou. Jedna přirozenost vládne druhé.“ Alchymistické zaříkávadlo, které formuloval Bólos Demokritos z Mendéty okolo roku 200 př.n.l. v díle „Fysika kai mystika“, vždy zaručovalo pozitivní výsledek experimentu. [1]

Tato diplomová práce spadá do oblasti materiálové chemie, která se obecně nazývá nanotechnologie. Jedná se o vědní disciplínu, která se zabývá objekty o velikosti od 1 do několika set nanometrů. Pro přesné ohraničení tohoto oboru byl v USA v roce 2000 vyhlášen federální program koordinace amerického výzkumu se jménem „National Nanotechnology Initiative“ (NNI). [2] Tento projekt jako první vytvořil základní nutné podmínky pro to, aby daná technologie, příprava, modifikace materiálu, manipulace apod. mohla být zařazena mezi nanotechnologie. Byla vytvořena tři kritéria: 1) Daná činnost, postup nebo technologie musí být provozována na úrovni asi 1 až 100 nm s tím, že slovo asi ve větě dává možnost za určitých podmínek zahrnout i objekty větší. 2) Při těchto postupech musí být používány, vyvíjeny, modifikovány apod. struktury s novými vlastnostmi nebo funkcemi, které vyplývají z jejich malého rozměru. 3) Postup nebo metoda musí být schopná ovládat částice na atomární nebo molekulární úrovni. Tyto tři podmínky musí být splněny současně.

Existuje řada přehledných monografií zabývajících se nanomateriály a nanotechnologiemi např. kniha „Handbook of nanotechnology“ [3], dále také Guozhong Cao: „Nanostructures and nanomaterials“ [4], nebo Goffrey A. Ozin: „Nanochemistry“ [5]. V česky psané literatuře zatím neexistuje ucelená monografie, ale pouze jen články a referáty např. [6]. Jako první souborná kniha o materiálech zasahující z části do této oblasti může být považována J. Šesták a kol.: „Speciální technologie a materiály“. [7]

Zmenšováním rozměrů materiálu v jednom, dvou a třech dimenzích lze obdržet objekty jako jsou nanovrstvy, nanodráty a nanočástice (nanokrystaly, Q-tečky), které mohou nabývat zcela jiné vlastnosti než mají tytéž materiály o makroskopické velikosti. Objevují se zcela nové fenomény jako jsou např. superparamagentizmus, „Q – sized“ efekt, superhydrofilita, superhydrofobicita. Byly vypracovány řady postupů jak syntetizovat nepřeborné množství chemicky a tvarově různých nanomateriálů.

Neexistuje žádné obecně přijaté rozdělení ani přehled syntéz, nejzákladnější rozdělení je na metody fyzikální a chemické. Mezi fyzikální metody lze zařadit např. kondenzace par v inertním plynu, naprašování, vysokoenergetické mletí objemové fáze. Mezi metody chemické lze zahrnout např. redukce kationtů kovů alkalickými kovy, borohydridová redukce, obě metody jsou prováděné v roztoku většinou za přítomnosti surfaktantů, dále různé metody srážecí, mikroemulzní a v neposledním případě technika sol-gel. X. Wang a kolektiv publikovali např. obecnou metodu syntézy, pomocí které lze vyprodukovat nanokrystaly *Ag*, *Au*, *Rh*, *Ir*, *Ag₂S*, *PbS*, *ZnSe*, *CdSe*, *Fe₃O₄*, *CoFe₂O₄*, *BaTiO₃*, *TiO₂*, fluorescenční nanokrystaly *NaYF₄*, *YF₃*, *LaF₃* a dokonce i polypyridinu. [8] Zvláštní nové nebo pozměněné již známé vlastnosti dávají těmto materiálům nebývalé možnosti aplikace.

Magnetické nanomateriály jsou užívány v oblastech od biomedicíny až po klasickou elektroniku, mohou fungovat jako media magnetického záznamu dat, biosenzory, kontrastní látky pro MRI, magnetické nosiče léčiv, pro magnetickou separaci, hypertermickou destrukci nádorů atd. [9] Polovodičové materiály mají široké uplatnění v počítačové technice, optice apod. (od těchto materiálů se odvíjí celé průmyslové odvětví). Oblast výpočetní techniky také využívá feroelektrické a dielektrické materiály, přičemž např. při miniaturizaci procesorů vznikají stále větší nároky na vlastnosti dielektrických vrstev. [10]

Další velkou doménou oblasti nanomateriálů je bezpochybně katalýza. Vzhledem velkému povrchu a unikátním vlastnostem, které tyto objekty mají, jsou předurčeny k využití v této oblasti. Prof. Akira Fujishima v roce 1967 jako student postgraduálního studia učinil významný objev, kdy osvětlil elektrodu z TiO_2 ve vodném roztoku silným zdrojem, na obou elektrodách v článku se začal vylučovat plyn. Pokud bylo světlo vypnuto, žádný plyn se nevyvíjel. Jednalo se o fotokatalytický rozklad vody, který poté publikoval v roce 1972 v časopisu *Nature*. [11] Později byl tento úkaz pojmenován „Hondův-Fujishimův efekt“. Na fotokatalytických vlastnostech nanokrystalického TiO_2 je dnes založeno velké množství zařízení např. degraďače zápachu, antibakterální sanitární keramika, samočisticí povrchy, nově vyvíjené fotovoltaické články atd. [12]

Tato diplomová práce se zabývá především syntézou a fyzikální charakterizací nanočásticových systémů - jednoduchých i kompozitních, které spojuje ta vlastnost, že jsou tvořeny z magneticky aktivní látky, nebo vystupuje jako jedna z jejich složek. Je známo, že s poklesem velikostí krystalů magnetických materiálů se mění jejich

vlastnosti jako např. koercivní pole, remanentní magnetizace atd., proto jsou tyto materiály v současnosti velmi hojně studovány. Prvním cílem práce bylo pomocí mikroemulzních metod vytvořit nanokompozit $CoFe_2O_4/SiO_2$ s požadavkem, že nanokrystaly feritu kobaltnatého* budou mít průměr zhruba 5-20 nm a celkový kompozit bude mít tvar kuliček o průměru okolo 20 μm . Druhým úkolem diplomové práce bylo prostudovat systém $Fe_3O_4@SiO_2$ ** ve formě „core-shell“ částic připravený mikroemulzní metodou a modifikovat dříve použitou syntézu [13,14] tak, aby byla více efektivní. Tento produkt bude použit jako nosič pro hormonální substance ve formě magnetoliposomů. Práce byla zaměřena pouze na syntézu nosičů a provedena ve spolupráci s Universitou degli Studi di Cagliari, Itálie (Departimento di Scienze Chimiche, Departimento Farmaco Chimico Tecnologico). Poslední část práce se zabývá přípravou a charakterizací nanočásticového kompozitu $\gamma-Fe_2O_3@TiO_2$, který by se dal použít jako magneticky separovatelný fotokatalyzátor (ve spolupráci s ÚACH AV ČR).

* ferit kobaltnatý – starší pojmenování z oblasti fyziky pevných látek, jedná se o oxid kobaltnato-železitý.

** Symbol @ se obecně používá u nanokrystalických kompozitních materiálů, je-li jedna složka pokrytá tenkou vrstvou nebo nanokrystaly jiného materiálu apod. U kompozitu $CoFe_2O_4/SiO_2$ byl použit symbol /, jelikož SiO_2 tvoří objemovou matici, nejedná se tedy o tento případ.

2. Vybrané fyzikální vlastnosti pevných látek

2.1. Magnetismus [¹⁶]

Magnetické vlastnosti látek jsou kvantové jevy, které souvisejí s jejich elektronovou strukturou. Podle chování v magnetickém poli lze látky rozdělit na dia- a paramagnetické. Kvantitativně se tyto vlastnosti popisují pomocí magnetické susceptibility χ , která je definována jako poměr magnetizace \mathbf{M} (magnetický moment v jednotce objemu materiálu) a vnějšího pole \mathbf{H} (rov. 2.1.).

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad 2.1.$$

Susceptibilita je u izotropních látek skalární veličina, obecně je to vektor nebo tenzor.

2.1.1. Diamagnetika

Magnetická susceptibilita těchto látek je záporná a nezávislá na teplotě. Její velikost je řádu 10^{-5} a menší. Magnetické momenty všech atomů tvořících diamagnetikum jsou rovny nule (zjednodušeně lze říct, že v daném stavu jsou všechny elektrony v atomových orbitalech spárovány).

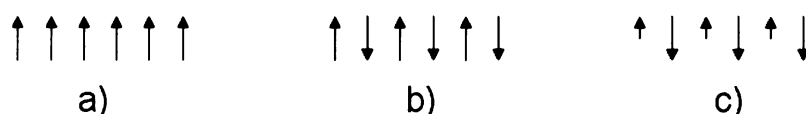
2.1.2. Paramagnetika

Magnetická susceptibilita paramagnetik je kladná a nezávislá na poli. Na teplotě ovšem na rozdíl od diamagnetik závisí podle Curieova zákona (rov. 2.2.),

$$\chi_m = C/T \quad 2.2.$$

kde T je absolutní teplota a C je tzv. Curieova konstanta, která je charakteristikou každé látky. Vektory magnetického momentu jednotlivých atomů jsou orientovány nahodile a v přítomnosti vnějšího pole se uspořádávají, proti čemuž působí energie termálního pohybu.

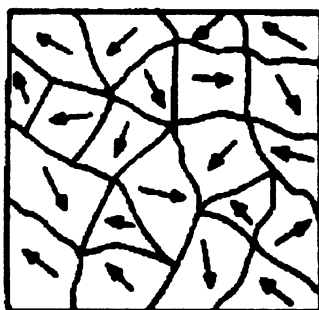
Paramagnetické látky mohou být tzv. magneticky uspořádané nebo neuspořádané. Magneticky uspořádané látky mají pomocí tzv. výměnných interakcí srovnané magnetické dipólové momenty do magnetické mříže (nebo podmříže, vyskytuje-li se jich ve struktuře materiálu více nebo také více různých nositelů magnetického momentu). Podle vzájemné orientace vektorů magnetického momentu lze rozdělit magneticky uspořádané látky do tří skupin: feromagnetika, ferimagnetika, antiferomagnetika. Orientace a velikosti vektorů magnetického momentu v jednotlivých skupinách jsou schematicky vyobrazeny na obr. 2.1.



Obr. 2.1. Orientace a velikosti magnetických momentů v a) feromagnetických b) antiferomagnetických a c) ferimagnetických materiálech.

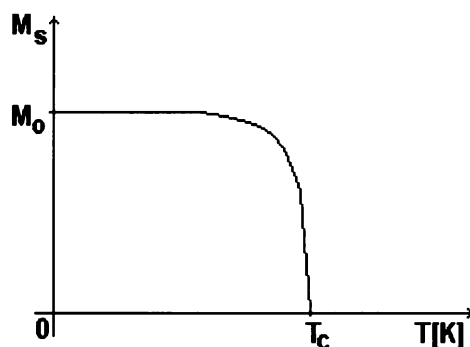
2.1.3. Feromagnetika, ferimagnetika a antiferomagnetika

U feromagnetických materiálů nabývá susceptibilita daleko větších hodnot (v porovnání s χ_d nebo χ_p téměř nekonečnou). V tomto případě nelze susceptibilitu jednoduše popsat, závisí na teplotě, vnějším poli, na historii vzorku a na tzv. doménovém uspořádání. Feromagnetické materiály obsahují objemové části, které mají magnetické momenty uspořádané v jednom směru, aby celková energie systému byla co nejmenší. Taková struktura je vyobrazena na obr. 2.2.



Obr.2.2. Uspořádání magnetických domén.

Výsledná magnetizace M je suma tzv. spontánních magnetizací M_s jednotlivých magnetických domén. Spontánní magnetizace klesá se stoupající teplotou až do meze, kdy se uspořádání magnetických momentů rozruší (viz. obr. 2.3.).



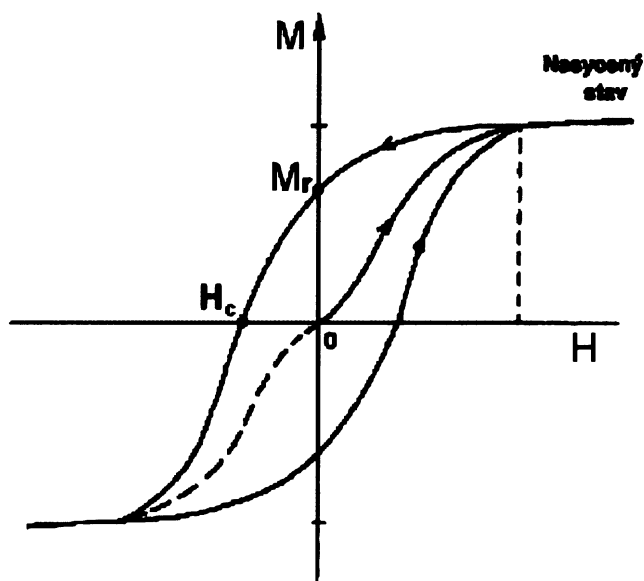
Obr. 2.3. Závislost spontánní magnetizace na teplotě, M_0 je hodnota maximální spontánní magnetizace.

Teplota, při které dochází k rozrušení uspořádání magnetických momentů, se nazývá Curieova teplota T_C . Nad touto teplotou se látka chová jako paramagnetikum, průběh magnetické susceptibility na teplotě popisuje Curieův – Weissův zákon (rov. 2.3.),

$$\chi_m = \frac{C'}{T - T_C} \quad 2.3.$$

kde C' je Curieova konstanta, T je absolutní teplota a T_C je Curieova teplota. Tato závislost tedy platí pro $T > T_C$. Feromagnetické látky materiály vykazují v závislosti magnetizace na vnějším poli tzv. hysterezi. Tvar těchto hysterezních křivek je dán složitější závislostí a doménovým uspořádáním oproti dia- a paramagnetikům. Takováto křivka je vynesena na obrázku 2.4. Linie začínající v nulovém bodě souřadného systému a končící v bodě nasyceného stavu (M_s – saturovaná magnetizace) se nazývá panenská magnetizační křivka (křivka prvotní magnetizace). Pokud se pohybujeme po horní části hystereze, první bod, který protíná osu magnetizace M_r , se nazývá remanentní magnetizace a je spolu s M_s další z charakteristik magnetických materiálů. Tou je také průsečík křivek hystereze s osou vnějšího pole H_C , který se nazývá koercivní pole.*

* Dříve nesprávně nazývaný koercivní síla



Obr. 2.4. Hysterézní smyčka

Pokud je vložen feromagnetický vzorek do magnetického pole, domény, které mají stejnou orientaci magnetizace jako má vnější pole, se zvětšují na úkor ostatních. To se děje posunem jejich hranic tzv. doménových stěn.

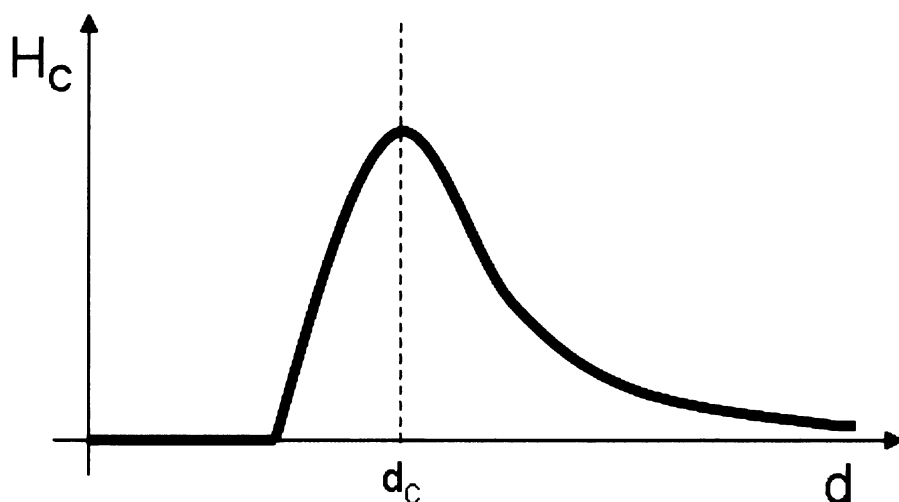
Jiným jevem vyskytujícím se u magnetických materiálů je anizotropie. Existuje více druhů, např. magnetokrystalová anizotropie orientuje magnetizaci v určitém krystalografickém směru. Tvarová anizotropie pak orientuje magnetizaci u nesférických objektu do směrů s největším rozměrem.

Ve ferimagnetických látkách se vyskytují nejméně dvě magnetické podmříže, které mohou být orientovány antiparalelně. Magnetická susceptibilita se řídí Curieovým-Weissovým zákonem. V antiferomagnetikách jsou magnetické momenty nejčastěji orientovány antiparalelně, celková magnetizace je tedy rovna nule. Materiál přechází do neuspořádaného stavu nad tzv. Néelovou teplotou.

2.1.4. Magnetismus nanočástic [17]

Pokud se redukuje velikost krystalitů materiálu na úroveň desítek až jednotek nanometrů, objevují se nové fenomény, které se u makroskopických objektů nevyskytují. U magnetických materiálů je to především přechod do monodoménového a superparamagnetického stavu.

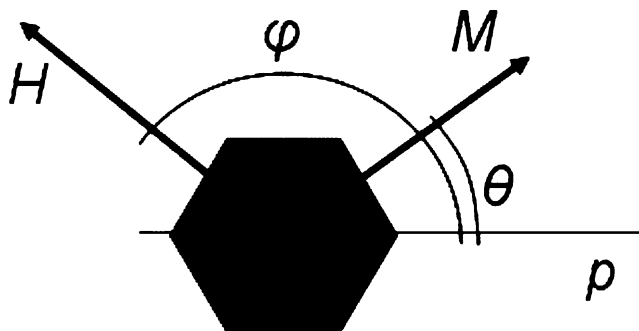
V případě, že se snižuje velikost částice magnetického materiálu, přestává pro něj být vícedoménová struktura výhodná a stává se monodoménovým. S tím je spojen vzrůst koercivního pole. Tento jev byl poprvé teoreticky předpovězen C. Kittlem v roce 1946. [18] Závislost koercivního pole na průměru krystalitu je vyobrazena na obr. 2.5. Pokud má částice menší průměr než určitou kritickou hodnotu d_c vyskytuje



Obr. 2.5 Závislost koercivního pole na průměru krystalitu.

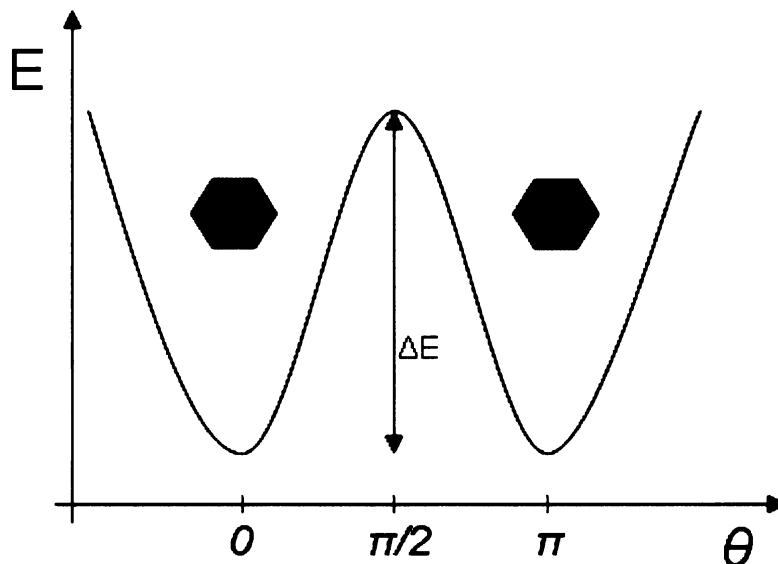
se materiál v monodoménovém stavu, nad touto hodnotou je oblast vícedoménová. Při hodnotě d_c dosahuje koercivní pole maximální hodnoty.

Velikost částice a teplota jsou parametry, které určují stav nanokrystalického materiálu – tzv. superparamagnetismus. Materiál je, který je např. feromagnetický a má tak malé krystality, že termální pohyb stačí k rozhýbání jejich celkové magnetizace, se chová jako paramagnetický. Ilustrativní popis stavu nanočástice v obecném poli H je na obr. 2.6.



Obr. 2.6. Magnetická nanočástice v poli.

Symbole na obrázku 2.6. znamenají - H vektor magnetické indukce vnějšího pole, M je vektor magnetizace částice a p je osa snadné magnetizace. Závislost celkové energie částice pokud je vnější pole nulové vystihuje obrázek 2.7.



Obr. 2.7. Průběh celkové energie částice v závislosti na úhlu mezi reálnou magnetizací a směrem snadné magnetizace.

Energie nutná k překlopení magnetizace do opačného směru je na obr 2.7. označena jako ΔE , tento rozdíl musí tedy v superparamagnetickém stavu překonat termální energie. Obecně lze energii nanočástice popsat rovnicí 2.4.

$$E = K_{eff} \cdot V \cdot \sin^2 \theta - H \cdot M \cdot \cos(\theta - \varphi) \quad 2.4.$$

přičemž symboly v rovnici mají stejný význam jako v obr. 2.6 a K_{eff} je konstanta efektivní magnetokrytalové anizotropie a V je objem částice. Rovnice 2.4. se dá zjednodušit na tvar $E = K_{eff} \cdot V$. Energie, která naopak magnetizaci z jejího snadného směru vyklání, je Boltzmannova energie termálního pohybu $\sim k_B \cdot T$, kde k_B je Boltzmannova konstanta a T je absolutní teplota. Pravděpodobnost p, že nalezneme částici v dané orientaci, je poté dána vztahem 2.5.

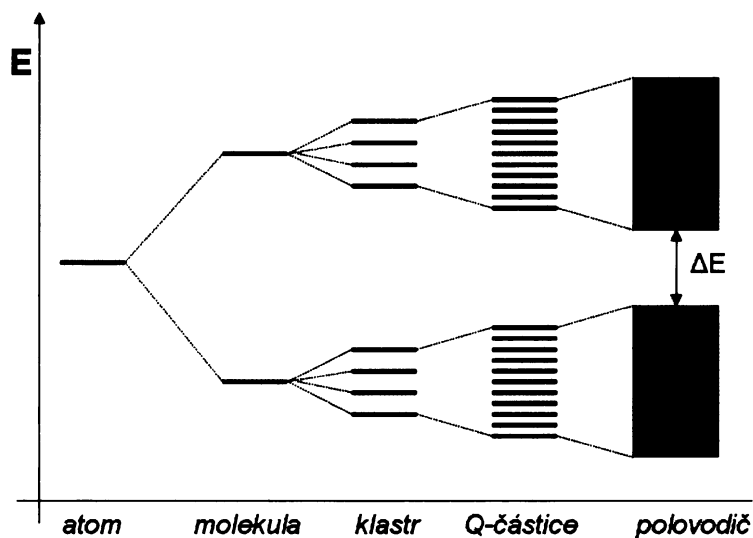
$$p \sim e^{\frac{-K_{eff}V}{k_B T}} \quad 2.5.$$

Nad určitou teplotou (při fixovaném objemu částic) existuje stav, kdy je vektor magnetizace je náhodně orientován termálním pohybem. Tento stav se tedy nazývá superparamagnetismus. Pod touto teplotou je vektor magnetizace „zamrzlý“ v určitém směru, tomuto stavu se říká blokový. Od tohoto termínu je nazývána teplota přechodu jako teplota blokace. V reálném systému se ale vyskytují částice s určitou distribucí velikosti, potom také teplota blokace má určitou distribuci. Nicméně, lze tedy z teploty blokace a znalosti materiálu určit velikost jeho krystalitů (při aproximaci částic jako koulí, tedy jejich průměr).

2.2. Fotokatalytické vlastnosti materiálů

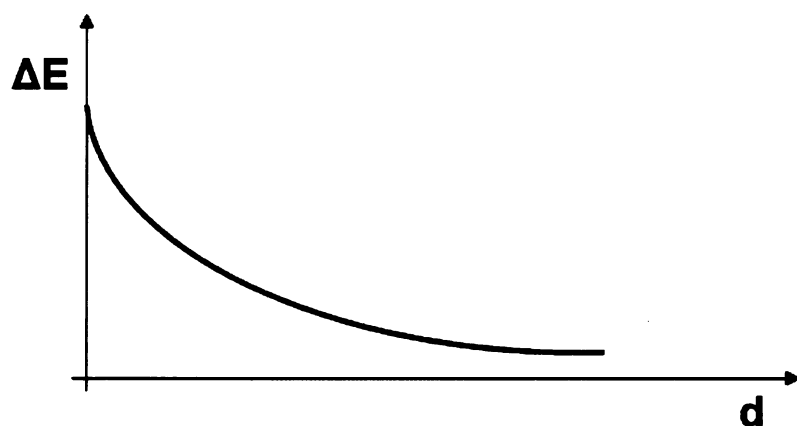
2.2.1. Polovodičové materiály

V pevném stavu dochází ke vzniku pásové struktury látek, tento jev ilustruje obrázek 2.8. U polovodičů nedochází k překryvu valenčního a vodivostního pásu.



Obr. 2.8. Přechod od atomu k pásové struktuře pevných látek.

K tomu aby byl polovodič vodivý je nutná excitace elektronu přes zakázaný pás, který je definovaný energetickou bariérou ΔE . V této práci je použit z polovodičů hlavně oxid titaničitý, pro jehož krystalovou modifikaci anatas je šířka zakázaného pásu 3,23 eV ($\lambda = 380$ nm) a pro rutil 3,00 eV ($\lambda = 410$ nm). [19] Pokud redukuje velikost krystalitů polovodiče, dochází ke zvětšování šířky zakázaného pásu. Tato závislost je vyobrazena na obr. 2.9.

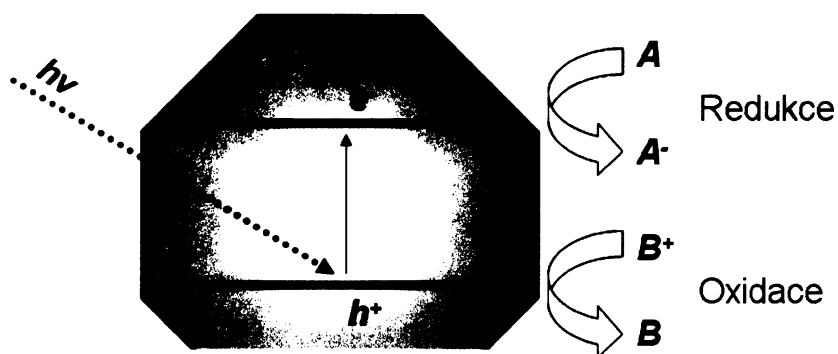


Obr. 2.9. Závislost šířky zakázaného pásu na velikosti krystalitu.

Z této závislosti plyne, že vlnová délka excitačního záření se bude posouvat k modré oblasti spektra (nižším vlnovým délkám).

2.2.2. Mechanismus fotokatalýzy [12]

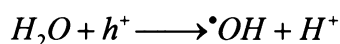
Fotokatalýza pomocí polovodičových nanokrystalů patří mezi tzv. heterogenní katalýzy. Samotná reakce probíhá na povrchu krystalitů, tedy na mezifázi (pevná látka – kapalina, pevná látka – plyn). Absorpcí záření se generují ve fotokatalyzátoru excitační stavy, které iniciují následné redoxní reakce a jiné transformace. Excitace spočívá ve tvorbě páru elektron a díra (plasmon), který má jistou dobu života. Pokud tento pár dokáže difundovat až na povrch částice, zapojuje se elektron do redukčních a díra do oxidačních reakcí. Schematicky je tento jev popsán na obr. 2.10.



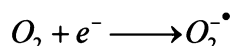
Obr. 2.10. Teoretický popis fotokatalýzy.

Hladiny E_0 a E_1 na obr. 2.10. reprezentují vodivostní a valenční pás polovodičové nanočástice. Pro polovodičové oxidy přechodných kovů, jakým je např. TiO_2 , je

charakteristický vysoký oxidační potenciál elektronových děr, které jsou schopné štěpit vodu:



Hydroxidové radikály jsou také velmi silná oxidační činidla, která oxidují další látky na povrchu nanokrystalů. Elektron je velmi často zachycen vzdušným kyslíkem za tvorby peroxidového radikálu:



Peroxidové radikály jsou také silná oxidační činidla, která opět atakují další látky.

2.2.3 Materiály a aplikace fotokatalýzy

Jako fotokatalyzátory mohou být použity nanokrystaly různých materiálů např. MgO [20], Na₂Ti₆O₁₃ [21], CeO₂ [22], největší podíl jak na výzkumu tak na aplikacích má ale TiO₂. [12] Existuje nepřehledné množství různých typů fotokatalyzátorů na bázi TiO₂, různých kompozitů např. TiO₂/SiO₂, TiO₂/magnetický oxid, TiO₂/ZnS atd. [12] Testují se i různé ionty přechodných kovů jako dopanty oxidu titaničitého za účelem zvýšení fotoaktivity. [23] Výsledný stav produktu je také velmi variabilní od fotoaktivních povlaků, pigmentů [24], opticky transparentních solů [25], až po gely a aerogely [26].

S možnostmi dnešní chemie pevné fáze a variabilitou použití fotokatalyzátorů jsou aplikace těchto materiálů velice široké. Některé vybrané příklady jsou: fotokatalytické samočisticí materiály, detoxikace chemických bojových látek, sorbety, superhydrofilní a superhydrofobní materiály, sanitární keramika atd. [12]

3. Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti koloidních soustav

3.1. Zeta potenciál [27]

Pokud je pevná látka ponořena do polárního elektrolytu, mohou na jejím povrchu nastat různé procesy - preferenční adsorpce a dissoluce určitých iontů, substituce povrchových iontů, akumulace nebo rozptýlení elektronů na povrchu, fyzikální adsorpce nabitých látek apod. Tyto procesy vedou ke vzniku nenulové hustoty povrchového náboje a tedy elektrochemického potenciálu. Vzhledem k zaměření této práce na oxidické materiály, je nutné zmínit, že u těchto materiálů vzniká povrchový náboj především dissolucí a depozicí iontů z roztoku (při změně pH především H_3O^+ a OH^-). Tato charakteristika je nazývána „zeta“ potenciál a udává tedy jak velký je elektrostatický potenciál na povrchu krystalitů. Bod pH, kdy je zeta potenciál nulový, je označován p.z.c. (z anglického „point of zero charge“) – tedy bod nulového náboje.* Pokud je pH solu krystalitů větší než p.z.c., je povrch oxidu pokryt záporně nabitými OH skupinami. Pokud je pH nižší než p.z.c., je H^+ iont ten, který zapříčiňuje kladný povrchový potenciál. Z Nernstovy rovnice lze snadno odvodit vztah pro výpočet zeta potenciálu E (rov. 3.1.),

$$E = \frac{2,303R \cdot T \log(p.z.c. - pH)}{F} \quad 3.1.$$

kde R je univerzální plynová konstanta, T absolutní teplota a F je Faradova konstanta. Pro pokojovou teplotu se dá vztah ještě zjednodušit (viz. rov. 3.2.).

$$E \approx 0,06(p.z.c. - pH) \quad 3.2.$$

Přehled p.z.c. některých oxidických materiálů podává tabulka Tab. 3.1.

Tabulka 3.1. P.z.c. vybraných oxidických látek

Materiál	p.z.c.	Materiál	p.z.c.
SiO_2	2,5	Fe_2O_3	8,6
TiO_2	6	Al_2O_3	9

* často také nazývaný izoelektrický bod (analogie s proteiny v biochemii)

Bod p.z.c. není u téhož materiálu za všech okolností stejný, záleží např. na metodě přípravy, modifikaci povrchu nebo kalcinaci (p.z.c. nekalcinovaného TiO₂ je 6, zatímco kalcinovaného až 3,2).

3.1.1. Elektrostatická stabilizace koloidních roztoků

Pokud je známa hodnota p.z.c. daného nanokrystalického materiálu, je možné ve vodných roztocích překonat přitažlivé síly mezi částicemi (především Van der Waalsovy) a připravit stabilní koloidní roztok. Hodnota pH musí být daleko od p.z.c., aby se na povrchu vytvořila dostatečná hustota náboje, která bude odpuzovat okolní stejně nabitě částice.

3.1.2. Stérická stabilizace koloidních roztoků

Mechanismus stérické stabilizace je naprosto odlišný od elektrostatické. V tomto případě je nutná přítomnost další látky – reversibilně adsorbovatelného polymeru. Stérická (nebo také polymerní) stabilizace má několik hlavních odlišností: a) Jedná se proces řízený termodynamicky, částice jsou redispergovatelné, b) Dokáže stabilizovat daleko větší množství látky, c) Není senzitivní na druh elektrolytu, d) Je vhodná pro vícefázové systémy. Hlavní nevýhodou je, že vnáší do směsi další chemické individuum.

3.1.3. Elektrostérická stabilizace koloidních roztoku

Kombinuje vlastnosti obou předešlých metod díky použití surfaktantů (více viz. kapitola 3.2.)

3.2. Koloidní systémy s amfifilními látkami [28]

Pro amfifilní látky je charakteristické, že obsahují v jedné molekule část hydrofilní i část hydrofobní. Tyto látky jsou v dnešní době hojně využívány, o čemž svědčí i hojnost ekvivalentních pojmenování – detergenty, surfaktanty, povrchově aktivní látky apod. Hydrofilní část molekuly je většinou skupina typu $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{NR}_3^+$ apod. Hydrofobní část je často jen dlouhý alifatický řetězec např. dodecyl. Na obr. 3.1. je vyobrazena struktura asi nejčastěji využívaného surfaktantu – dodecylsulfátu sodného (SDS), červeně je označena hydrofilní skupina.

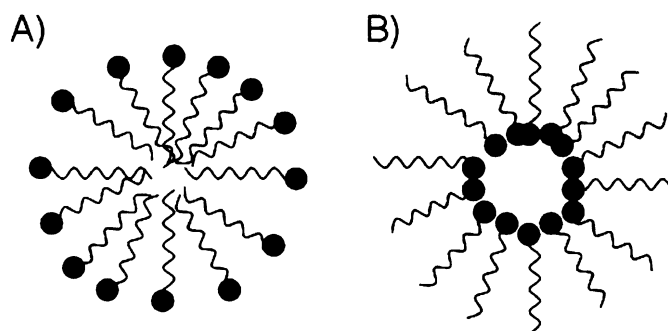


Obr. 3.1. Struktura SDS.

Podle náboje, který nese hydrofilní skupina kovalentně navázaná na alifatickém řetězu, se rozdělují amfifilní látky do třech skupin:

- kationtové – např. CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromid)
- aniontové – např. SDS (dodecylsulfát sodný)
- neiontové – např. dodecylloctaethylen glykol monoether

Pokud jsou tyto látky převedeny do roztoku, začnou vytvářet nad určitou koncentrací tzv. micely (z řeckého „mica“, což znamená malý drobek, špetka). Jsou to kulové shluky orientovaných molekul, kdy alifatické konce vytvoří hydrofobní dutinu a hydrofilní skupiny míří ven do roztoku. To je případ tzv. normálních micel v polárním (vodném) prostředí. V nepolárním prostředí se vytvoří hydrofilní dutina a hydrofobní konce míří do roztoku, micela se v tomto případě nazývá inverzní. Ilustrativní řez micelami je na obr. 3.2.



Obr. 3.2. Struktura micely A) normální, B) inverzní.

Proces micelizace lze jednoduše popsat chemickou reakcí $nA_1 \longleftrightarrow A_n^1$, kde n je počet interagujících molekul surfaktantu A tvořících jednu micelu. V terminologii koloidů se n nazývá „agregační“ číslo a udává tedy průměrný počet molekul v micle.

3.2.1 Termodynamický popis micelizace

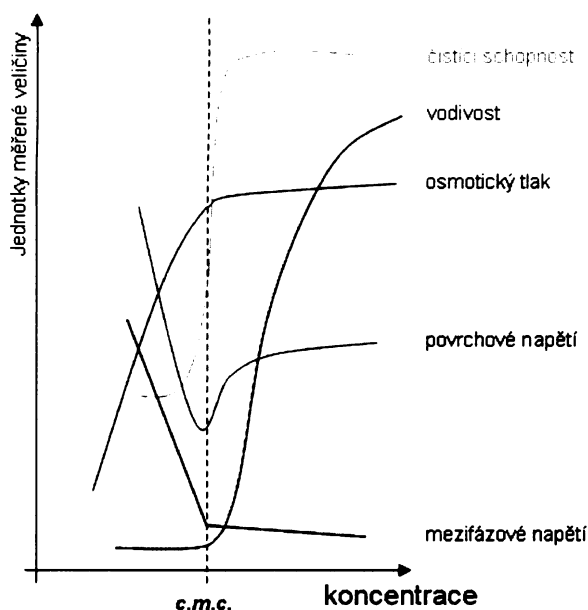
Micelizace je termodynamický jev, který se dá zjednodušeně popsat rovnovážnou konstantou β_n (definovanou pro agregační číslo n). Ta je popsána rovnicí 3.3.,

$$\beta_n = \frac{c_n}{c_1^n} = e^{-\frac{\Delta G_{mic}}{k_B T}} \quad 3.3.$$

kde c_n je koncentrace agregátů, c_1^n koncentrace neasociovaných molekul surfaktantu, ΔG_{mic} je změna Gibbsovy energie, k_B Boltzmannova konstanta a T termodynamická teplota. Tvorbu micel ovlivňuje kromě výše zmíněných parametrů řada dalších. Fyzikálně-chemická podstata tvorby těchto útvarů spočívá u normálních micel (vodné prostředí) v hydrofobním efektu, snížení povrchu látky v kontaktu s vodou, elektrostatické repulzi apod. U inverzních micel (nepolární prostředí) jsou to vodíkové vazby, koordinační vazby (solvatace), hydrofilní asociace apod. Pro polární prostředí jsou charakteristické vysoké hodnoty agregačního čísla. Nepolární prostředí naproti tomu nepodporuje vznik velkých aglomerátů. Dalším významným faktorem je druh a struktura molekuly surfaktantu, také velikost a náboj protiiontu a samozřejmě druh rozpouštědla.

3.2.2. Kritická molární koncentrace

Surfaktant tvoří micely pouze je-li jeho koncentrace v roztoku vyšší než určitá mez. Této hodnotě se říká „kritická micelární koncentrace“, ve zkratce c.m.c. (z anglického critical micellar concentration). Lze jí zjistit pomocí různých metod - pokud se vynese závislost vhodné vlastnosti na koncentraci, je vždy vidět výrazná změna na křivce v bodě c.m.c. U nepolárních prostředí je tato změna slabší v důsledku menšího agregačního čísla. Na obr. 3.3. jsou vyobrazeny závislosti některých vlastností roztoků na koncentraci amfifilu (z čehož i vyplývají metody určování c.m.c.).



Obr. 3.3. Způsoby stanovení kritické micelární koncentrace

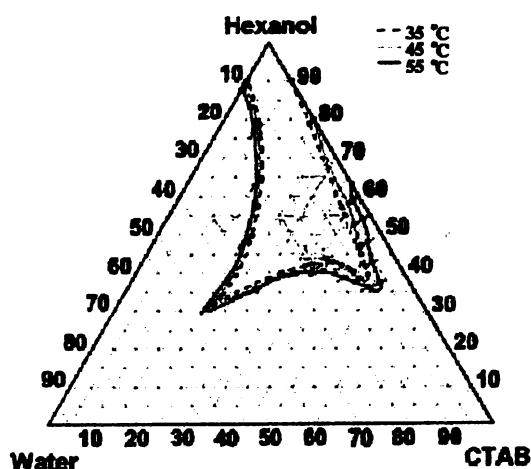
Při vysokých koncentracích vytvářejí povrchově aktivní látky další zajímavé útvary, z micel se stávají jednodimenzionální válce. Ty se mohou skládat do hexagonálního uspořádání, vznikají pak hexagonální kapalně krystalové struktury. Surfaktanty mohou též aglomerovat do rovinných útvarů, vznikají pak hydrofilní a hydrofobní roviny – tzv. MacBainovy laminární micely.

3.2.3. Mikroemulze

Mikroemulze je směs dvou nemísitelných kapalin, které jsou homogenizovány pomocí surfaktantů. V jedné kapalině jsou tedy mikrokapičky druhé kapaliny, které jsou stabilizovány povrchovou vrstvou amfifilní látky. Např. ve vodném prostředí může být v hydrofobních dutinách micel vysokomolekulární uhlovodík a podobně naopak voda v inverzních micelách v hydrofobním prostředí. Tento stav nastává jen za určitých podmínek a koncentrací jednotlivých látek. Na obrázku 3.4. je „fázový diagram“ výskytu mikroemulze v systému H₂O / CTAB / hexanol.

Tato prostředí se využívají k různým aplikacím a speciálním syntézám. Micelární útvary v mikroemulzích mohou v reakcích vystupovat jako „mikroreaktory“, které dávají produktům požadované velikosti, tvary a tím následně i jiné fyzikální a chemické vlastnosti. Vlastnosti amfifilních látek se využívají v celém spektru chemických disciplín, v anorganické chemii především k syntézám definovaných

materiálů, mezi které spadají např. oxidické, kovové, boridové, sulfidové nano a mikrokristaly.



Obr. 3.4 „Fázový diagram“ existence mikroemulze v systému H₂O/CTAB/hexanol při teplotách 35, 45 a 55 °C

V současnosti se mikroemulze a jejich „fázové diagramy“ studují nejčastěji pomocí metod rozptylu světla DLS (Dynamic Light Scattering). Tato metoda umožňuje přesně určit velikost mikrokapiček ve směsi a tím i tedy složení, které je nutné k výskytu mikroemulze.

4. Struktury a vlastnosti vybraných materiálů [29,30]

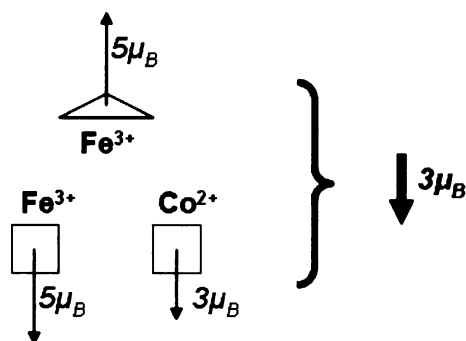
4.1. Oxid kobaltnato-železitý (ferit kobaltu)

CoFe_2O_4 je zástupcem skupiny podvojných oxidů se strukturou AB_2O_4 , kde A je dvojmocný a B je trojmocný kationt. Anionty kyslíku tvoří plošně centrovanou krychlovou mřížku, kationty A obsazují tetraedrické a B oktaedrické dutiny, přičemž ne všechny oktaedrické jsou zaplněny. Tato struktura se nazývá spinel, ferit kobaltnatý je případ tzv. inverzního spinelu (grupa $F\bar{d}3m$), ve kterém iont B statisticky zaplní oba druhy dutin a iont A pouze oktaedrické. Primitivní buňka tohoto oxidu je vyobrazena na obr. 4.1.



Obr. 4.1. Struktura CoFe_2O_4 , pohled ze směru $[0,0,1]$ a $[1,1,1]$.

Tento materiál patří mezi ferimagnetika, struktura jeho magnetických podmříží a sumace celkového magnetického momentu je vyobrazena na obr.4.2.



4.2. Vyjádření celkového magnetického momentu ve feritu kobaltnatém.

4.2. Oxid železnato-železitý (magnetit)

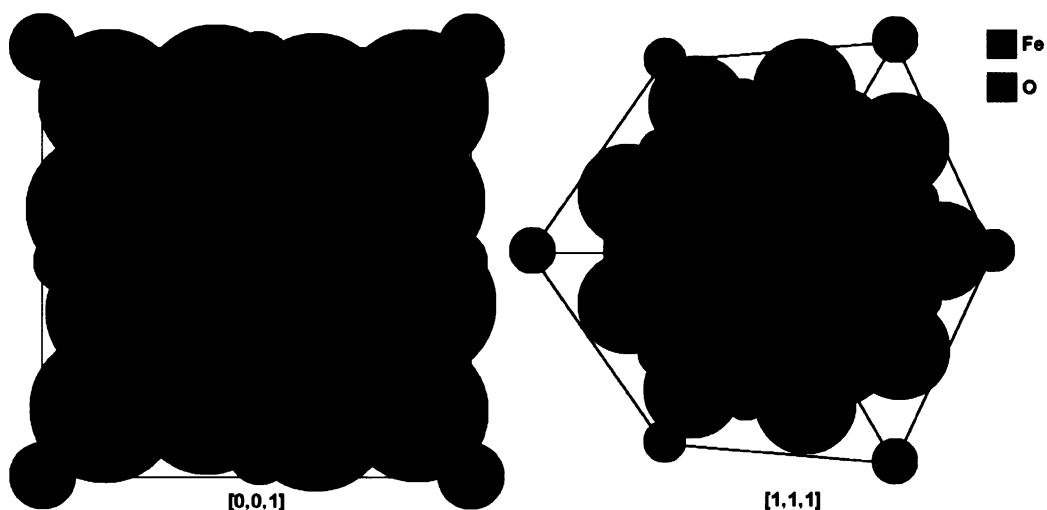
Magnetit patří k nejdéle známým magnetickým látkám. Vyznačuje se typickou černou barvou (používán jako pigment) a jemnými krystalky. Má také strukturu inverzního spinelu (viz. kap. 4.1.), ta je vyobrazena na obr. 4.2. Celkový magnetický moment lze vyjádřit podobně jako u CoFe_2O_4 , má hodnotu $4 \mu_B$.



Obr. 4.2. Primitivní buňka magnetitu, pohled ze směru $[0,0,1]$ a $[1,1,1]$.

4.3. Oxid železitý (maghemit)

Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) většinou vzniká oxidací magnetitu, ionty Fe^{2+} jsou převedeny na Fe^{3+} . To je většinou spojeno se změnou barvy z černé na hnědou. Materiál patří mezi feromagnetika, zachovává si kubickou strukturu (grupa $P4_232$, obr. 4.3.).

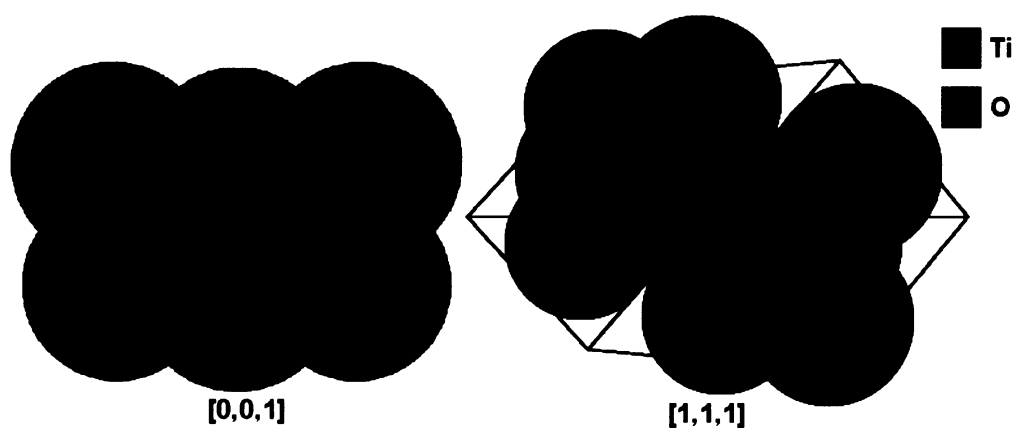


Obr. 4.3. Struktura $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pohled ze směru $[0,0,1]$ a $[1,1,1]$.

Tato struktura obsahuje vakance, je tedy na první pohled velmi dobře rozpoznatelná v Mösbauerově spektru (má nesymetrické píky).

4.4. Oxid titaničitý

Oxid titaničitý má tři hlavní modifikace – rutil, anatas a brookit. Existuje také méně známá modifikace TiO_2 (B), která je monoklinická. V dnešní době vzrostl zájem o tuto modifikaci především kvůli její schopnosti insertovat do své struktury ionty lithia, což je velmi perspektivní vlastnost materiálů pro nové typy baterií. [³¹] Brookit je vysokotlaká modifikace, která se také příliš běžně nevyskytuje. Rutil a anatas jsou modifikace velice běžné, mající tetragonální strukturu. Pro fotokatalytické aplikace se využívá především anatas, důvodem je jeho vyšší fotoaktivita. Ilustrace struktury anatasu se nachází na obr. 4.4., patří k prostorové grupě $I4_1/amd$. Polovodičové charakteristiky anatasu a rutilu jsou uvedeny v kapitole 2.2.1.



Obr. 4.4. Struktura anatasu, pohled ze směru $[0,0,1]$ a $[1,1,1]$.

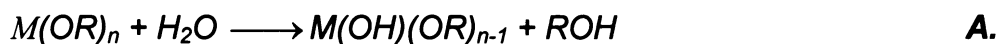
5. Metoda Sol-gel

Technika sol-gel je často používaná metoda pro syntézu široké palety materiálů (jak čistě anorganických, tak i organo-anorganických kompozitů). Její podstata je v hydrolýze a kondenzaci alkoxidů. Proces přípravy pevné látky probíhá v několika fázích: sol, gel, xerogel, pevná látka. Změny mezi jednotlivými fázemi probíhají plynule a ne skokově, což je největší výhoda této metody. Navíc jsou tyto procesy natolik pomalé a lehce kontrolovatelné, že umožňují syntézu materiálů s přesně definovanými vlastnostmi.

Jako první zřejmě použili metodu sol-gel Graham [32] a Ebelman [33] v polovině 19. století při přípravě oxidu křemičitého. Poté byla ale uvrhnutá v zapomnění vzhledem k cenám výchozích látek a nepoužitelnosti v průmyslu. Znovuzrození této techniky a nalezení jejich nepřeborných možností nastalo v padesátých letech 20. století. Počet publikací na toto téma začal exponenciálně narůstat. [34] V roce 1953 se objevily na trhu první produkty vyrobené touto technikou a v roce 1959 se začaly poprvé systematicky vyrábět pro automobilový průmysl zpětná zrcátka s protizamlžovací úpravou. [35]

Nezbytné pojmy koloidní chemie, které běžně používá literatura zabývající se metodou sol-gel, jsou následující: i) sol – stabilní suspenze koloidních částic, jejichž průměr je od 1-1000 nm. Při velmi malém poloměru vykazují částice Brownův pohyb, při zvětšujícím poloměru se v roztoku ustavuje sedimentační rovnováha popsitelná Stokesovým zákonem. ii) gel – kompaktní látka skládající se z pevné a kapalné fáze. Pevná fáze tvoří souvislou strukturu, která je propojena chemickými nebo fyzikálními uzly. iii) xerogel – gelovitá struktura po odstranění kapalné fáze. Při přechodu gelu na xerogel dochází k velké objemové kontrakci. Tento fakt dlouhou dobu znemožňoval přípravu velkých monolitických bloků, při objemové kontrakci dochází velmi často k pnutí a praskání vzorku. iv) aerogel – je v podstatě xerogel, ale připravený metodou nadkritického sušení. Ten si tak zachová strukturu gelu bez poškození vzhledem k eliminaci kapilárních sil.

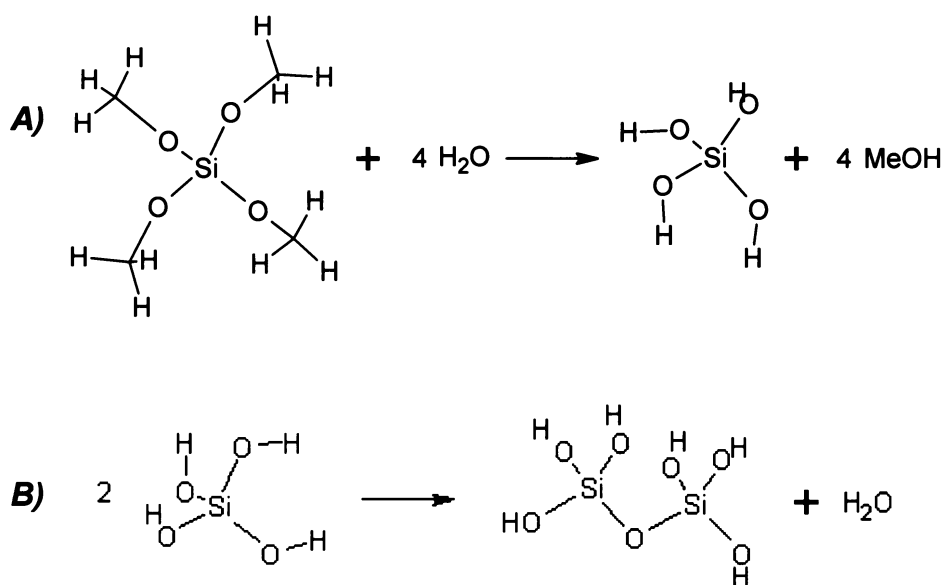
Jako prekurzory se v sol-gel chemii používají alkoxidy kovů i nekovů, které mají obecný vzorec $M(OR)_n$. Tyto látky procházejí dvěma typy reakcí – hydrolýzou (rovnice A.) a kondenzací, přičemž kondenzace může být tzv. vodní (rovnice B.) nebo alkoholová (rovnice C.).



Hydrolýza je proces rychlý (řádově minuty), kondenzace a stárnutí gelu jsou reakce pomalejší (i několik dnů). Stárnutí gelu je soubor kondenzačních reakcí, při kterém se sesítovává gelová struktura. Bod, ve které dochází ke prudké změně viskozity solu, se nazývá bod gelace. ^[36] Koloidní shluky jsou v tomto bodě spojeny do vyšších celků a vzniká tak gel. Další možností zpracování produktu je výše zmíněná přeměna na xerogel a další tepelná úprava.

5.1. Sol-gel procesy silikátových prekurzorů

Hlavními prekurzory pro polymerní gely SiO_2 jsou tetramethoxysilan (TMOS, tetramethylorthosilikát) a tetraethoxysilan (TEOS, tetraethylorthosilikát). Tyto látky podstupují výše zmíněné hydrolytické a kondenzační reakce (viz. obr. 5.1.). Hydrolýza je většinou kyselé nebo bazické katalyzovaná. Voda slouží v těchto reakcích jako výchozí látka a jako rozpouštědlo se používají nižší alkoholy. Přehled parametrů ovlivňujících sol-gel proces je v tabulce 5.1.

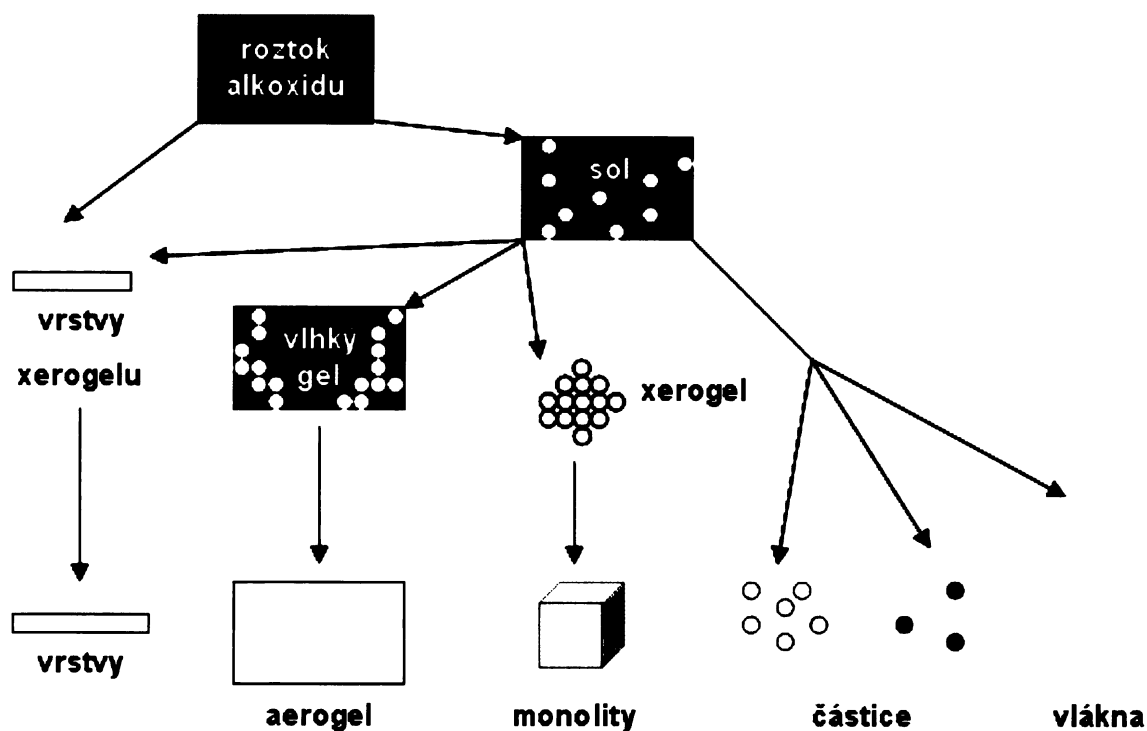


Obr. 5.1. Reakční procesy: A) hydrolýza TMOSu, B) kondenzace $Si(OH)_4$.

Tab. 5.1. Parametry sol-gel metody ovlivňující výsledné vlastnosti produktu.

Parametr	Příklad	Výsledná vlastnost
<i>Katalýza hydrolyzy</i>	HNO ₃ , NH ₃	Porosita a struktura gelu, kinetika [37]
<i>Hydrolytický poměr</i>	[H ₂ O]/[prekurzor]	Rovnováha hydrolyzy [38]
<i>Rozpouštědlo</i>	EtOH, MeOH	Měrný povrch, hustota [39]
<i>Typ prekurzoru</i>	TMOS, TEOS	Kinetika [38]
<i>Modifikátor</i>	Formamid	Kontrola velikosti pórů (tzv. DCCA) [40]
	Triton X-100	Mechanické vlastnosti (elasticita)
<i>Teplota, koncentrace složek, doba gelování, kinetika sušení a zahřívání</i>		

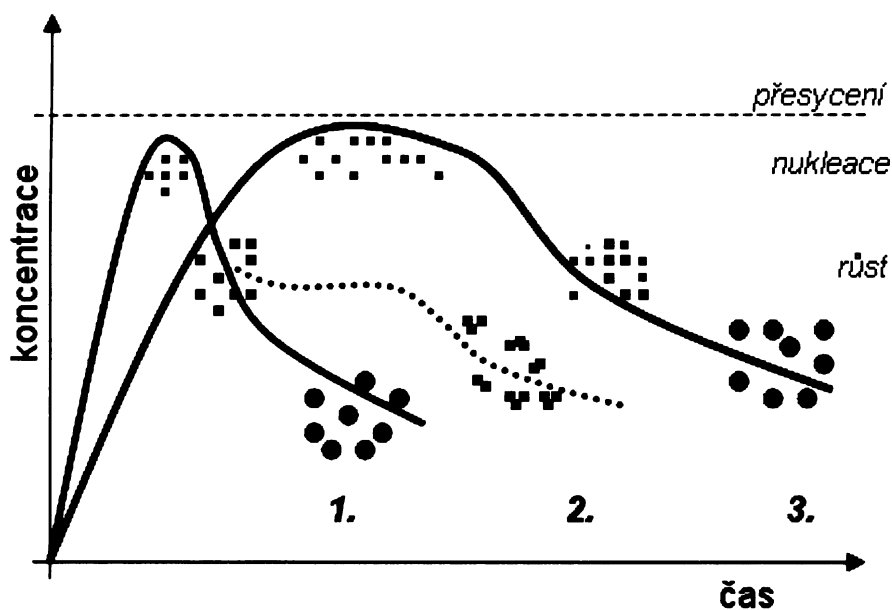
Pokud je reakce ve stadiu solu, je možné různě směs transformovat na tenké vrstvy, vlákna nebo jí precipitovat ve formě malých částic. Je také možné tvořit i monolitické útvary, aerogely apod. Možnosti výsledných produktů ilustruje obr. 5.2.



Obr. 5.2. Výsledné produkty sol-gel syntéz.

6. Precipitace vodných roztoků přechodných kovů

Většina nanokrystalických oxidů přechodných kovů se připravuje srážením jejich vodných roztoků. Tato metoda je levná a nenáročná na podmínky nutné k jejímu průběhu. Precipitace je obecně dvojího druhu: i) homogenní – v průběhu srážení se vytvoří zárodky krystalizace sami, ii) heterogenní – je nutné do roztoku přidat zárodky, které poté narůstají. Schéma časového průběhu homogenní precipitace je na obr. 6.1.



Obr. 6.1. Schématický průběh homogenního srážení. [41]

Pokud koncentrace iontů přechodného kovu dosáhne kritické hranice přesycení, začnou do roztoku precipitovat krystalky primární sraženiny. Ty fungují jako zárodky pro další růst, který probíhá díky difúzi iontů roztokem k jejich povrchu. Po dokončení růstu krystality aglomerují do shluků, což se nazývá sekundární nukleace. Aby byla zaručena stejná velikost částic, musí být fáze růstu krystalů a sekundární nukleace oddělena. Na obr. 6.1. křivka 1. odpovídá klasickému růstu krystalů difúzí. Křivka 2. odpovídá jinému typu růstu, kdy primární částice aglomerují do shluků, které pak rostou klasickou difúzí. Dalším typem růstu krystalů je, když ve směsi primárních krystalů o různých velikostech rostou velké krystaly na úkor malých. Této krystalizaci se říká „Ostwaldovo zrání“ a odpovídá mu křivka 3.

Velikost, tvar, stupeň krystalinity a podobné vlastnosti částic závisí na velkém počtu parametrů. Přítomnost jiných látek, iontová síla roztoku, teplota, rychlost míchání směsi jsou jen některé příklady, kterými lze vlastnosti krystalů ovlivnit.

Zeta potenciál (kap. 3.1.) je důležitý parametr, který ovlivňuje tvorbu sekundárních aglomerátů. Záleží na průběhu pH při syntéze a na p.z.c. daného materiálu. Pokud je na konci reakce pH blízko hodnoty p.z.c., je velmi pravděpodobné, že sraženina z roztoku precipitovala ve formě velkých shluků krystalitů. Pokud je pH daleko od této hodnoty, může sraženina v roztoku zůstat ve formě stabilního koloidu.

Velmi často se při syntézách nanokrystalických materiálů využívá přítomnosti surfaktantů, které mají vliv na růst a separaci primárních částic. Dosahuje se tak vysoké monodispersity velikosti nanočástic. Nevýhoda jejich použití je malá tvarová anizotropie krystalitů. Vzhledem k tomu, že při růstu nedochází k preferenci krystalových rovin, krystalit nabude většinou tvaru micelární dutiny – tedy kulového. [42]

Heterogenní precipitace se využívá nejvíce, je-li potřeba porýt částice sraženinou jiné látky – při přípravě kompozitních nebo „core-shell“ částic. Srážecí reakce většinou probíhají ve stabilním solu materiálu, který chceme pokrýt. V těchto syntézách hraje významnou roli opět zeta potenciál. Chceme-li aby se látka vysrážela na povrch jiné, je nutné aby za daného pH měl zeta potenciál materiálů opačné znaménko. Pokud je tato podmínka splněna, dochází k elektrostatickému přitahování mezi oběma materiály a ne mezi krystaly jedné látky. Pokud za podmínek srážení tato podmínka splněna není, lze povrchově modifikovat krystaly, které chceme pokrýt. Zeta potenciál lze měnit pomocí organických látek (kyselin, reverzně absorbovatelných polymerů apod.), tak aby vyhovoval podmínkám srážení. [43]

7. Vybrané metody charakterizace

Tato práce využívá velký počet charakterizačních metod, proto zde bude nastíněn teoretický základ pouze některých méně rozšířených metod.

7.1. Elektronová mikroskopie

Jak již z názvu vyplývá, využívá elektronová mikroskopie elektron jako částici nesoucí informaci o struktuře hmoty. Toto je možné jen díky vlnově-částicové povaze elektronu, kterému lze připsat vlnová délka λ pomocí de Broglieho vztahu. Celkovou vlnovou funkci elektronu vyjadřuje rovnice 7.1.,

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad 7.1.$$

kde ψ je vlnová funkce, r je polohový vektor, k vlnový vektor, ω úhlová frekvence a t je čas. V dnešní době existuje velké množství metod elektronové mikroskopie, nicméně dvě z nich jsou běžně rozšířené – transmisní elektronová mikroskopie (TEM) a skanovací elektronová mikroskopie (SEM). TEM je ve své podstatě analogie optického mikroskopu. SEM nemá žádnou analogii s optickou mikroskopií (snad jen v rastrování se jí vzdáleně podobá SNOM – optická mikroskopie v blízkém poli). Elektronová mikroskopie poskytuje následující informace – velikost krystalitů materiálu a jejich morfologii, strukturu, stupeň krystalinity, krystalografickou orientaci jednotlivých částic, prvkové složení i jejich 2D mapy, některé mikroskopy i obraz přímé mříže apod. Teoretické maximální rozlišení je dáno difrakčním limitem detekovatelného záření tj. $\lambda/2$. Mikroskop s největším rozlišením bod-bod 1,7 Å je v ČR zatím HRTEM JEOL JEM 3010 (300 keV) v ÚACH AV ČR, v.v.i.

7.1.1. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Jak již bylo řečeno podobá se TEM nejvíce optické mikroskopii. Tento mikroskop se ve zjednodušení skládá ze zdroje elektronů, elektromagnetických čoček, clon, držáku se vzorkem, fluorescenčního stínítka, detektorů atd. Elektrony ve formě tenkého svazku proletí vzorkem, se kterým interagují. Tato interakce vytváří kontrast v obrazu

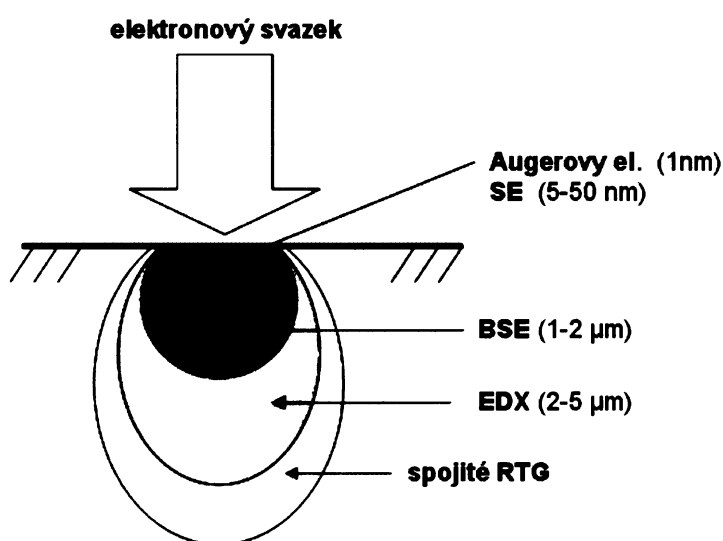
na fluorescenčním stínítku. Kontrast je dvojího druhu - absorpční a difrakční. Síla kontrastu a fakt, který typ převažuje, samozřejmě ovlivňuje nastavení přístroje (clony apod.).

Elektrony se generují vysokým napětím v tzv. „elektronovém děle“. Mezi hlavní typy patří: wolframové vlákno, hrot LaB₆, studený a teplý autoemisní hrot FEG (monokrystal W). V celém tubulu mikroskopu je vysoké vakuum – od 10⁻³ do 10⁻⁵ Pa. Hlavními pracovními módy jsou:

- temné a světlé pole (DF a BF) – podle polohy aperturní clony
- elektronová difrakce
- HRTEM vysokorozlišovací mikroskopie
- EDX – Energeticky dispersní spektrometrie (viz. dále)

7.1.2. Skanovací elektronová mikroskopie (SEM)

Hlavní rozdíl od TEM je v tom, že elektrony se od vzorku „odrážejí“ a neprocházejí (kromě varianty STEM – skenovaná transmisní mikroskopie). Přístroj se ve zjednodušení skládá z elektronového děla, elektromagnetických čoček, clon, speciálních rastrovacích čoček, detektorů a držáku vzorku. V SEM jsou nevíce používané dva typy zobrazení – v sekundárních elektronech SE a ve zpětně odražených elektronech BSE. Jejich rozdíl je v interakci se vzorkem a jejich energii (SE – do 50 eV, BSE – nad 50 eV). Interakci elektronů s povrchem vzorku ilustruje obrázek 7.1.



Obr. 7.1. Interakce elektronového svazku se vzorkem. V závorkách jsou uvedeny hloubky výstupu jednotlivých druhů záření.

7.1.3. Spektroskopie charakteristického rentgenového záření (EDX)

Pomocí této metody se dá jednoduše zjistit prvkové složení zkoumaného materiálu. Elektrony dopadající na vzorek vyřazují elektrony ve vnitřních slupkách atomových orbitalů. Poté dochází k relaxaci v elektronovém obalu a emisi tzv. charakteristického rentgenového záření. Vlnová délka linií pro daný prvek se dá jednoduše vypočítat podle rovnice 7.2.,

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} (Z - a)^2 \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad 7.2.$$

kde λ je vlnová délka, R_{∞} je Rydbergova konstanta, n je hlavní kvantové číslo elektronové slupky, a je stínící konstanta ($a = 1$ pro elektrony dopadající na vrstvu K, $a = 7,4$ pro elektrony dopadající na vrstvu L) a Z je protonové číslo prvku.

Touto technikou je také možné vytvářet 2D prvkové mapy povrchu vzorku, což je hojně využíváno v materiálovém výzkumu.

7.2. Dynamický rozptyl světla DLS

Tato metoda byla dříve využívána jen v biochemii a makromolekulární chemii k určování hydrodynamického průměru částic a jejich shluků. Dnes jí také hojně využívají materiáloví chemici pro nanokrystalické látky. DLS dokáže změřit průměr útvaru (kapky, částice apod.) s jiným indexem lomu než má okolní roztok. Částice totiž difunduje roztokem Brownovým pohybem, který je úměrný její velikosti. Průměr částice d se dá vypočítat z Einsteinova-Stokesova výrazu (rovnice 7.3.),

$$d = \frac{k_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot D} \quad 7.3.$$

kde D je translační difúzní koeficient, k_B Boltzmannova konstanta, T absolutní teplota a η je viskozita.

Tato metoda ovšem nepodává informaci o tom, zda měřená látka je aglomerát nebo primární částice. Nicméně je tato metoda nepostradatelná v tom, že je možné měřit

chování systémů nanokrystalů ve zvoleném prostředí (pH, iontová síla apod), a tedy i prostředí podobné fyziologickému.

Při variantě této metody pro měření zeta potenciálu, je měřicí kyveta vybavena dvěma elektrodami. V závislosti na pH se měří hlavní směr difúzního pohybu částic, pohybují se k opačně nabitě elektrodě. Jsou-li částice v bodě p.z.c. nemá celkový difúzní pohyb směr k žádné z elektrod.

7.3. Prášková rentgenová difrakce

Prášková rentgenová difrakce je běžnou metodou charakterizace polykrystalických materiálů. Pro nanokrystalické materiály je důležitý jev závislosti šířky píků na velikosti krystalitů d , což popisuje Scherrerova rovnice (rov. 7.4.),

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad 7.4.$$

kde K je Scherrerova konstanta, λ je vlnová délka použitého záření, B je šířka píku difraktujícího při úhlu θ . Tímto postupem je možné vypočítat průměrnou velikost krystalografických domén, která se může lišit od výsledků pomocí TEM nebo DLS.

7.4. Měření specifického povrchu

Pomocí adsorpce plynu lze určit mnoho vlastností materiálu např. specifický povrch, porositu a také průměrnou velikost částic. Adsorpční izoterma je definovaná jako závislost objemu adsorbovaného plynu na relativním tlaku, přičemž měření je prováděno většinou pomocí dusíku při teplotě jeho zkapalnění (77 K). Existuje velké množství metod a typů výpočtů různých vlastností z adsorpční (desorpční) izotermy.

Adsorpce plynu probíhá různými mechanismy (fyzisorpcí, chemisorpcí) ve formě monomolekulární nebo vícemolekulární vrstvy. Izoterma monomolekulární vrstvy se nazývá „Langmuirova“ a vícemolekulární „BET“ (Brunauer, Emmett, Teller). Izoterma BET je nejčastěji používaná metoda pro stanovení specifického povrchu. Pro výpočet porosity a distribuce velikostí póru je nejpoužívanější metoda BJH (Barrett, Joiner, Halenda).

Průměrná velikost částic se dá jednoduše vypočítat pomocí specifického povrchu S_{BET} rovnicí 7.5., v níž je použita aproximace tvaru částic jako plných koulí.

$$D = \frac{6 \cdot 10^4}{\rho \cdot S_{BET}} \quad 7.5.$$

kde D je průměr částic a ρ je hustota materiálu.

7.5. Magnetická měření

Mezi základní charakteristiky magnetických materiálů patří hysterézní smyčka. Toto měření je založeno na rovnovážném stavu magnetizace ve vzorku, nelze tedy tímto způsobem získat informace o časovém průběhu magnetizace – dynamice magnetizace. Tyto vlastnosti se měří pomocí střídavé (a. c.) susceptibility, kdy se na vzorek působí střídavým polem o konstantní velikosti. Udává se závislost a.c. susceptibility na teplotě, což mocný nástroj pro určování teploty blokace nanokrystalických látek. Maximum na této křivce, pokud látka při dané teplotě nemá fázově magnetický přechod, odpovídá teplotě blokace.

A. c. susceptibilita v závislosti na teplotě se také měří při různých frekvencích střídavého pole (např. 10, 100, 500, 1000, 10000 Hz). Dochází k posunu maxima a tedy i teploty blokace. Tento jev lze využít při výpočtu empirického parametru Φ (rovnice 7.6.), který charakterizuje „zamrzání“ superparamagnetického systému,

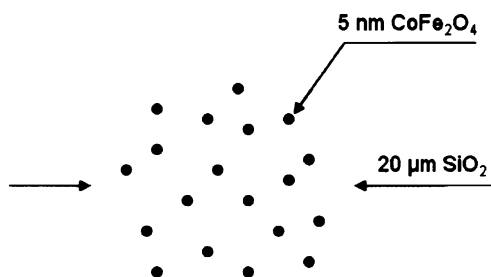
$$\Phi = \Delta T_f / [T_f \Delta \log_{10}(f)] \quad 7.6.$$

kde T_f znamená teplotu blokace a f frekvenci střídavého pole. Pro ideální soubor částic, které mezi sebou nemají žádné interakce, má hodnotu 0,1. Vyskytují-li se mezi částicemi interakce, hodnota parametru Φ klesá.

8. Cíl práce

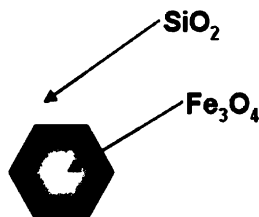
Cílem této práce je vytváření magnetických materiálů s definovanými vlastnostmi, které odrážejí jejich budoucí aplikační potenciál. Práce je rozdělena na tři hlavní části:

i) Syntéza a charakterizace nanokompozitu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Tento materiál by měl představovat křemenné kuličky o průměru několika mikrometrů, které jsou dopované nanokrystaly feritu kobaltnatého o velikosti okolo 5 nm (schéma materiálu je na obr. 8.1.). Syntéza CoFe_2O_4 vychází z precipitace kobaltnatých a železnatých solí dodecylsulfátu. Ty jsou inkorporovány do gelu SiO_2 pomocí sol-gel metody v systému voda / CTAB / hexanol.



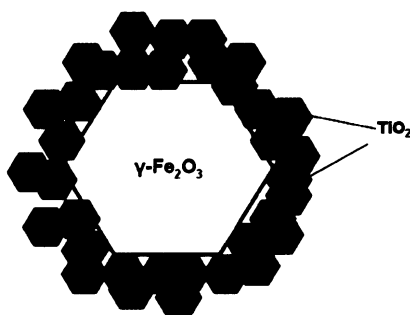
Obr. 8.1. Nanokompozit $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

ii) Syntéza a charakterizace „core-shell“ částic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ s velikostí do 40 nm. Změnami podmínek syntézy zdokonalit vlastnosti výsledného preparátu. Pomocí morfologie produktů prozkoumat chování mikroemulzního systému voda / AOT, Brij30[®] / heptan. Ilustrace požadovaných částic je na obr. 8.2. Magnetické nanokrystaly budou připraveny srážením železnatých a železitých solí. I v této úloze je využita metoda sol-gel, liší se ale podstatně v mechanismu gelace.



Obr. 8.2. „Core-shell“ částice $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

iii) Syntéza a charakterizace magneticky separabilního fotokatalyzátoru na bázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$, kde nanokrystaly maghemitu představují magnetický nosič na jehož povrchu je vrstva nanokrystalů anatasu (obr. 8.3.). Nanokrystaly $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ budou připraveny srážením roztoku železnatých a železitých solí, následovanou oxidací struktury ve vodném roztoku. Jejich povrch bude modifikován kyselinou citrónovou, a poté budou na něj metodou heterogenní hydrolyzy vysráženy nanokrystaly TiO_2 .



Obr. 8.3. Kompozit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$

Všechny tyto materiály spadají do skupiny kompozitních materiálů, jejichž základem jsou systémy magnetických nanočástic. V případě i) a ii) tvoří magnetismus nanokrystalů hlavní podstatu vlastností výsledného produktu. V oddíle iii) jsou magnetické nanokrystaly v podstatě pouze nosičem aktivního materiálu.

Experimentální část

9. Metody charakterizace

Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie - Snímky byly pořízeny na elektronovém mikroskopu JEM JOEL 3010 v ÚACH AV ČR. Přístroj pracuje při napětí 300 kV, expoziční plochou je CCD kamera Gatan Multiscan s rozlišením 1024x1024. Vzorky byly dispergovány ultrazvukem v ethanolu, kapka zředěné směsi byla nanесena na Cu mřížku pokrytou uhlíkem.

Konvenční transmisní elektronová mikroskopie – TEM Philips 201 v ÚACH AV ČR nebo TEM JEOL 200 na Universitě degli Studi di Cagliari. Vzorky byly nanášeny na Cu mřížky pokryté filmem amorfního uhlíku.

Skenovací elektronová mikroskopie – Vzorky byly měřeny na přístroji Philips XL 30 CP v ÚACH AV ČR. Mikroskop je vybaven řadou detektorů – SE detektor sekundárních elektronů, Robinsonův detektor zpětně odražených elektronů, EDS a Solid State detektor. Vzorky byly zkoumány v nativní formě, pokud bylo nutné, byla nanесena vodivá vrstva zlata.

Statistika průměrů částic byla prováděna mechanicky pomocí software Microsoft® Picture It. Foto 7.0 a Microsoft® Excel.

Dynamický rozptyl světla (DLS) – Zeta Sizer Malvern v ÚACH AV ČR, DLS s měřením zeta potenciálu byla prováděna na přístroji od Zeta Malvern v ICMM CSIC Madrid, Španělsko, dále také na přístroji též firmy na Universita degli Studi di Cagliari, Itálie. Vzorky byly zkoumány ve vodných roztocích 10^{-2} M KNO_3 kvůli konstantní iontové síle, pH bylo adjustováno pomocí roztoků HNO_3 a KOH .

Specifický povrch – Přístroj na měření povrchu a porosity BET Coulter SA3100, Nova 4200 v ÚACH AV ČR.

Rentgenová difrakce – Difraktogramy byly pořízeny na přístroji X'Pert PRO (PW3040/60), PANalytical na Geologické sekci PŘF UK nebo práškovém difraktometru Siemens na Katedře kondenzovaných látek, MFF UK.

Mössbauerova spektroskopie – Vzorky byly měřeny na spektrometru Wissel ve společné laboratoři UK a AV ČR v Tróji. Bylo použito transmisní uspořádání se scintilačním detektorem ND-220-M (*NaI/Tl*). Jako standard bylo použito α -Fe. Fitování spekter bylo provedeno programem NORMOS.

Optická mikroskopie – Byl používán mikroskop Arsenal LPT-1513 v ÚACH AV ČR.

Magnetická měření – AC susceptibilita a hysterezní křivky byly měřeny na přístroji Quantum Design PPMS (Physical Property Measurement System) v laboratořích MFF UK a FZU AV ČR v Tróji.

Měření fotokatalýzy – Bylo provedeno v uzavřeném reaktoru pomocí degradace 4-chlorfenolu, jehož koncentrace byla měřena pomocí HPLC chromatografu Merk-Hitachi (L4250 + L6200A + D2500, mobilní fáze methanol/voda). Směs v reaktoru byla ozařována UV lampou o vlnové délce 280 nm. Odebráno bylo vždy 1 ml směsi v určitém časovém intervalu. Fotoaktivita byla porovnávána s komerčně vyráběným fotokatalyzátorem P25 od firmy Degussa Company. Toto zařízení je domácí výroby v ÚFCH J. Hejrovského AV ČR.

10. Použité chemikálie

<i>n</i> -hexanol	98%	(Aldrich)
CTAB	99%	(Aldrich)
Co(Ac) ₂ ·4H ₂ O	99%	(Merck)
FeCl ₂ ·4H ₂ O	99%	(Merck)
FeCl ₃ ·6H ₂ O	99	(Merck)
SDS	99%	(Merck), dodecylsulfát sodný
CH ₃ NH ₂	99%	(Merck), 40%
TMOS	99%	(Aldrich)
TEOS	98%	(Aldrich)
NH ₃ aq.	p.	(Lachema), 25%; (Carlo Erba Reagenti), 30%
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	98%	(Lachema)
H ₂ SO ₄	p.	(Lachema), 96%
AOT	98%	(Aldrich), dioctylsulfosukcinát sodný
Brij 30 [®]	98%	(Aldrich), polyoxyethylenlaurylether
<i>n</i> -heptan	99%	(Aldrich)
HNO ₃	p.	(Lachema), 65%
KOH	99%	(Carlo Erba Reagenti)
acetone	p.	(Lachema)
formamid	98%	(Merck)

11. Nanokompozit $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

Nanokompozitní materiály, které se skládají z magnetického jádra a magneticky neaktivního obalu, jsou v dnešní době středem pozornosti nemalého počtu vědeckých skupin. Syntéza takovýchto materiálů je velmi variabilní, hlavním požadavkem je však ve všech případech velmi přesná morfologie materiálů (tvar, úzká distribuce velikostí jak nanomagnetů tak i obalů apod.). Aby byla splněna tato podmínka, využívá se řady různých postupů. Je možné použít různé templáty, např. ferritin, přírodní protein vystupující jako kavita, která dává kompozitu tvar a velikost. [44] Pro kompozity s vrstvou oxidu křemičitého se pro syntézu hojně využívá Stöberova metoda, např. [45] Nejvíce rozšířenou metodou je ale syntéza pomocí mikroemulze vodná fáze / surfaktant (kosurfaktant) / olejová fáze. V mikroemulzi ferrofluid / surfaktant / cyklohexanol byly například připraveny „core-shell“ částice $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ o velikosti zhruba 40 nm. [46] Jiné materiály typu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nebo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ byly také připraveny pomocí mikroemulze – ferrofluid / surfaktant / heptan. [13,14]

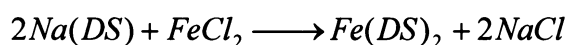
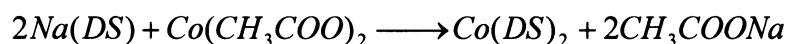
11.1. Syntéza nanočástic CoFe_2O_4

Příprava nanokrystalů feritu kobaltnatého vychází z precipitace vodných roztoků železnaté a kobaltnaté soli dodecylsulfátu methylaminem. [47] Touto metodou bylo připraveno velké množství oxidických materiálů např. Fe_3O_4 [48], NiFe_2O_4 [49] a MnFe_2O_4 [49]. Dodecylsulfátový aniont působí v reakci jako surfaktant, který ovlivňuje velikost a tvar výsledného produktu. Jako výchozí látka je zde použita železnatá sůl a navíc v nadstechiometrickém množství. V průběhu precipitace dochází totiž k oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+} a to v zhruba 65% výtěžku, proto je použit molární poměr Co^{2+} a Fe^{2+} 0,325.

11.1.1 Syntéza dodecylsulfátu kobaltnatého $\text{Co}(\text{DS})_2$ a železnatého $\text{Fe}(\text{DS})_2$

Tyto látky byly připraveny krystalizací 0,1M roztoků solí přechodných kovů (octanu nebo chloridu kobaltnatého a chloridu železnatého) a 0,1M dodecylsulfátu sodného (SDS) v objemovém poměru 1:1 při teplotě 2°C. [47]

Rovnice popisující obě reakce jsou:



Produktem jsou lístečkovité krystaly růžového $Co(DS)_2$ a nažloutlého $Fe(DS)_2$, které byly odsány na Büchnerově nálevce a promyty ledovou vodou.

11.1.2. Precipitace roztoků $Co(DS)_2$ a $Fe(DS)_2$

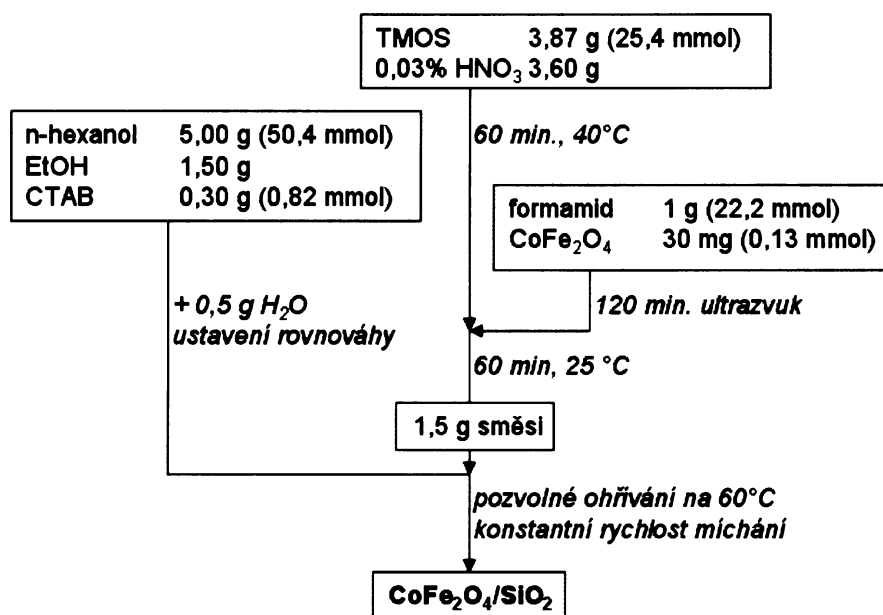
Vzhledem k nutnému molárnímu poměru Co^{2+} a Fe^{3+} 0,325 byly pro srážení použity roztoky $Co(DS)_2$ a $Fe(DS)_2$ o koncentracích $8,4 \cdot 10^{-3}$ a $2,6 \cdot 10^{-2}$ M. Koncentrace obou roztoků musí být navíc vyšší než je c.m.c., aby surfaktant byl v podobě micel a měl efekt na syntézu. Kritické molární koncentrace pro $Co(DS)_2$ a $Fe(DS)_2$ jsou $1,34 \cdot 10^{-3}$ a $1,40 \cdot 10^{-3}$ M. [47] Pro precipitaci byl použit 2M roztok methyaminu. Všechny roztoky byly smíchány za silného míchání v objemovém poměru 1:1:1, teplota byla 25°C. Vzorek připravený tímto způsobem je označen $CoFe_2O_4(25)$. Pro vylepšení krystalinity a tím i magnetických vlastností byla provedena syntéza i za 40°C, vzorek je označen $CoFe_2O_4(40)$. Výsledný produkt precipitace byl vysrážen z koloidu pomocí ledového 50% EtOH a přečištěn centrifugací při 4500 otáčkách za minutu.

11.2. Syntéza $CoFe_2O_4/SiO_2$

Pro syntézu tohoto kompozitu byla zvolena metoda sol-gel v mikroemulzi vodná fáze / cetyltrimethylamonium bromid (CTAB) / hexanol. „Fázový“ diagram existence této mikroemulze je na obr. 3.4. (teoretická část). Jako prekurzor SiO_2 byl použit tetramethoxysilan (TMOS), který je dobře rozpustný v nižších alkoholech. Po hydrolyze TMOSu zůstává všechn v vodné fázi, někteří autoři udávají, že při kyselé katalyzované sol-gel reakci v mikroemulzi je asi po 15 minutách veškerý SiO_2 prekurzor v hydrofilních dutinách micel. [14]

Syntéza jde jednoduše popsat tak, že v hexanolu (nevodné fázi mikroemulze) jsou kapičky vodného roztoku stabilizovaného surfaktantem. Vodné kapičky obsahují výchozí látky pro SiO_2 gel a rozptýlené magnetické nanokrystaly. Po zahřátí celé

směsi dochází ke gelaci a tvorbě mikrokuliček SiO₂ dopované nanokrystaly CoFe₂O₄. Celkové schéma syntézy je na obr. 11.1. Výsledný produkt byl několikrát



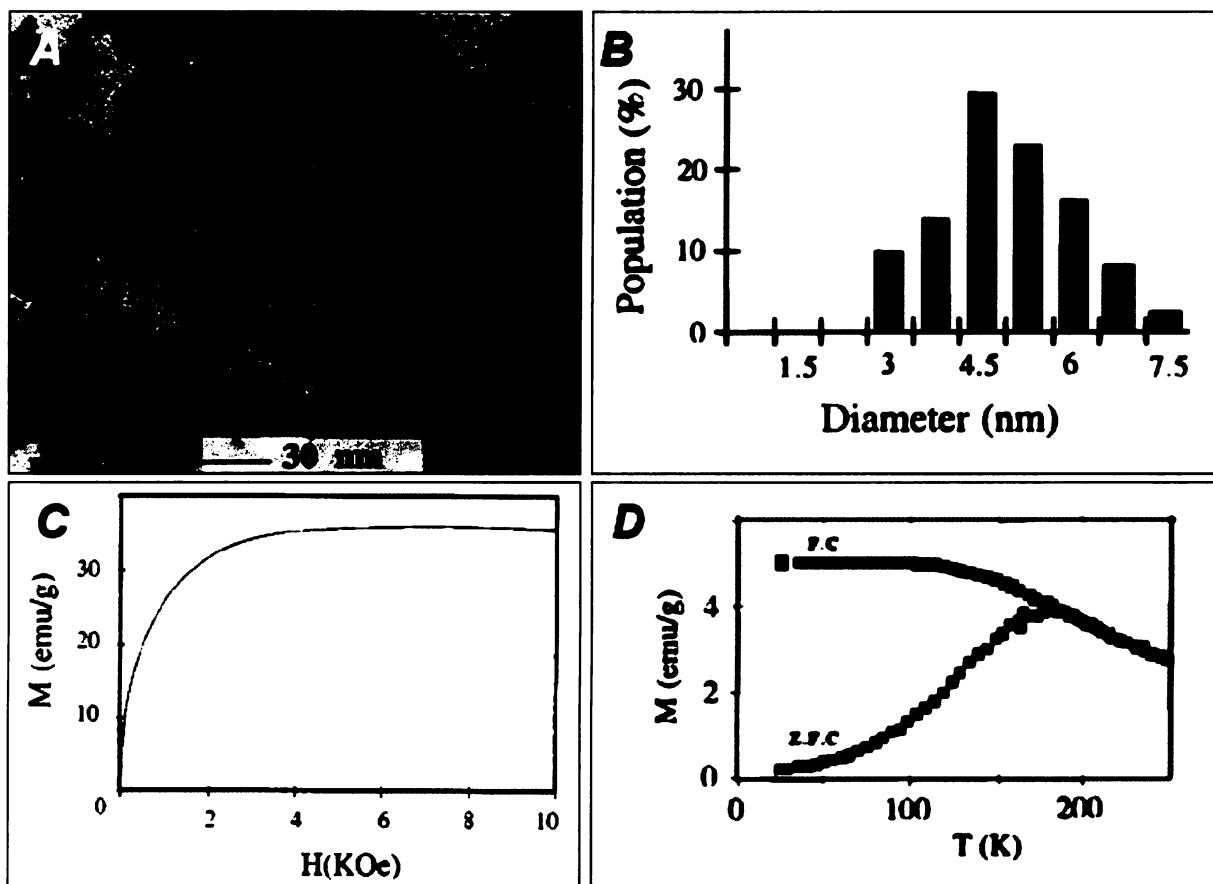
Obr. 11.1. Schéma syntézy nanokompozitu CoFe₂O₄/SiO₂.

dekantován ethanolem a sušen na volném vzduchu. Takto připravený vzorek byl pojmenován CoFe₂O₄(25)/SiO₂. Produkt syntézy by měl mít celkovou velikost okolo 25 μm, jelikož touto metodou bez fáze přidavku nanokrystalů, se dají připravit částice čistého SiO₂ právě s velikostí asi 20 μm. Vzorek, který by odpovídal kompozitu CoFe₂O₄(40)/SiO₂, se nepodařilo připravit kvůli faktu, že nanokrystaly CoFe₂O₄(40) mají za pokojové teploty takové magnetické vlastnosti, že nebylo možné použít klasické magnetické míchadlo. Většina nanokrystalů chvíli po začátku syntézy byla přitažena na magnetické míchadlo. Detailní vysvětlení tohoto jevu bude popsáno více v diskuzi.

11.3. Výsledky a diskuze

11.3.1. Nanokrystaly CoFe₂O₄(25)

Vzorek CoFe₂O₄(25) (viz. kap. 11.1.) byl připraven podle instrukcí převzatých z lit. [47]. Tento materiál je tedy plně charakterizovaný, přehled výsledných vlastností je na obr. 11.2.

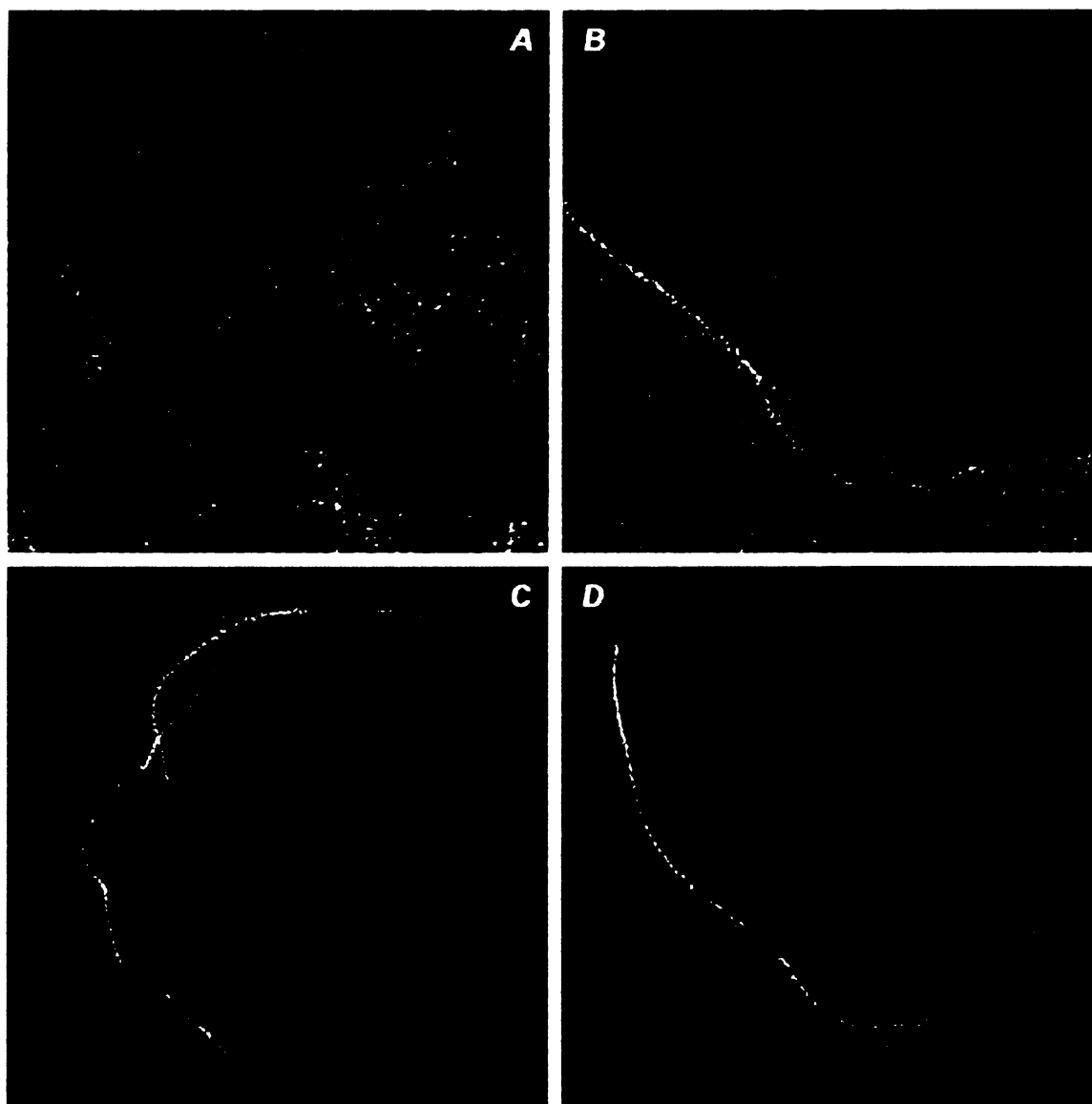


Obr. 11.2. Souhrn vlastností vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4(25)$, převzato z lit. [47].

A) Transmisní el. mikroskopie (měřítko 30 nm), B) Distribuce velikosti částic z TEM, C) Kladná část hysterézní smyčky, D) ZFC-FC měření.

Fotografie z transmisní elektronové mikroskopie (obr. 11.2.A.) dokazuje, že nanokrystaly mají velikost okolo 5 nm (distribuce velikostí je na obr. 11.2.B.) a vyskytují se v morfologicky nepravidelných aglomerátech. Materiál je při 300 K v superparamagnetickém stavu (obr. 11.2.C.). Z pohledu této práce nebylo nutné znovu provádět celkovou charakterizaci materiálu, pouze potvrzení morfologie pomocí transmisní elektronové mikroskopie (obr. 11.3.).

Výsledné nanokrystaly feritu kobaltnatého mají sférický tvar, což je dané způsobem přípravy. Precipitace materiálu do kulových dutin micel je určující faktor morfologie. Kulový tvar produktu je velkou nevýhodou syntéz v micelách, jelikož vlastnosti magnetických nanočástic významně ovlivňuje tvarová anizotropie, která v tomto případě ztrácí význam.



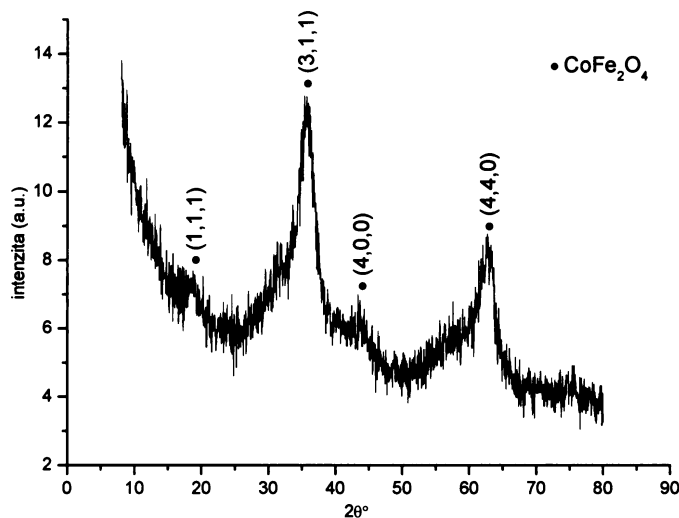
Obr. 11.3. Transmisní elektronová mikroskopie vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4(25)$.
Měřítka A) 10 nm, B) 5 nm, C) a D) 20 nm.

11.3.2. Nanokrystaly $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)$

Vlastnosti vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)$ dosud ještě nebyly popsány v literatuře. Materiály velmi podobné byly již připraveny v diplomové práci A. Ardu na Universitě degli Studi di Cagliari a jsou součástí disertační práce téhož autora. [⁵⁰] To je hlavní důvod, proč se tematika níže zmíněných výsledků nebude rozvíjet v této práci do větších detailů..

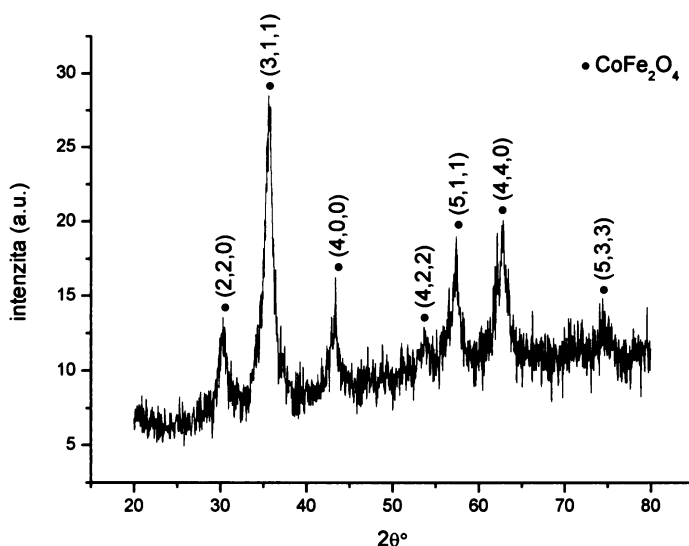
Vzorek disperze částic $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)$ v ethanolu byl sušen dvěma způsoby: a) kontrolovaně při 60-70°C na magnetickém míchadle - $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)\text{A}$, b) v sušárně při 60°C - $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)\text{B}$.

Na obrázku 11.4. je uveden práškový difraktogram vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)\text{A}$. Z velkého rozšíření píků lze usuzovat, že vzorek se skládá z velmi malých krystalitů.



Obr. 11.4. Práškový difraktogram vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)\text{A}$.

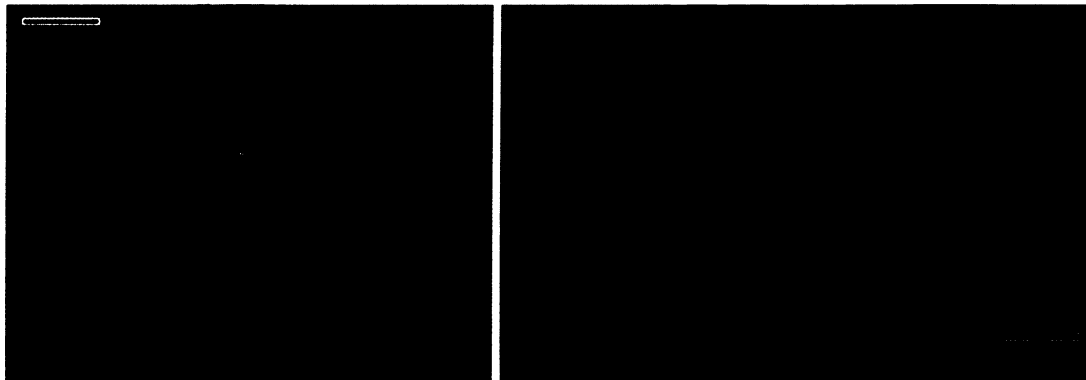
Difraktogram vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)\text{B}$ (obr. 11.5.) obsahuje na rozdíl od výše zmíněného větší počet dobře definovaných a méně širokých píků. To znamená, že obsahuje větší krystalografické domény – větší krystality nebo malé částice orientované do větších krystalografických domén.



Obr. 11.5. Práškový difraktogram vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)\text{B}$.

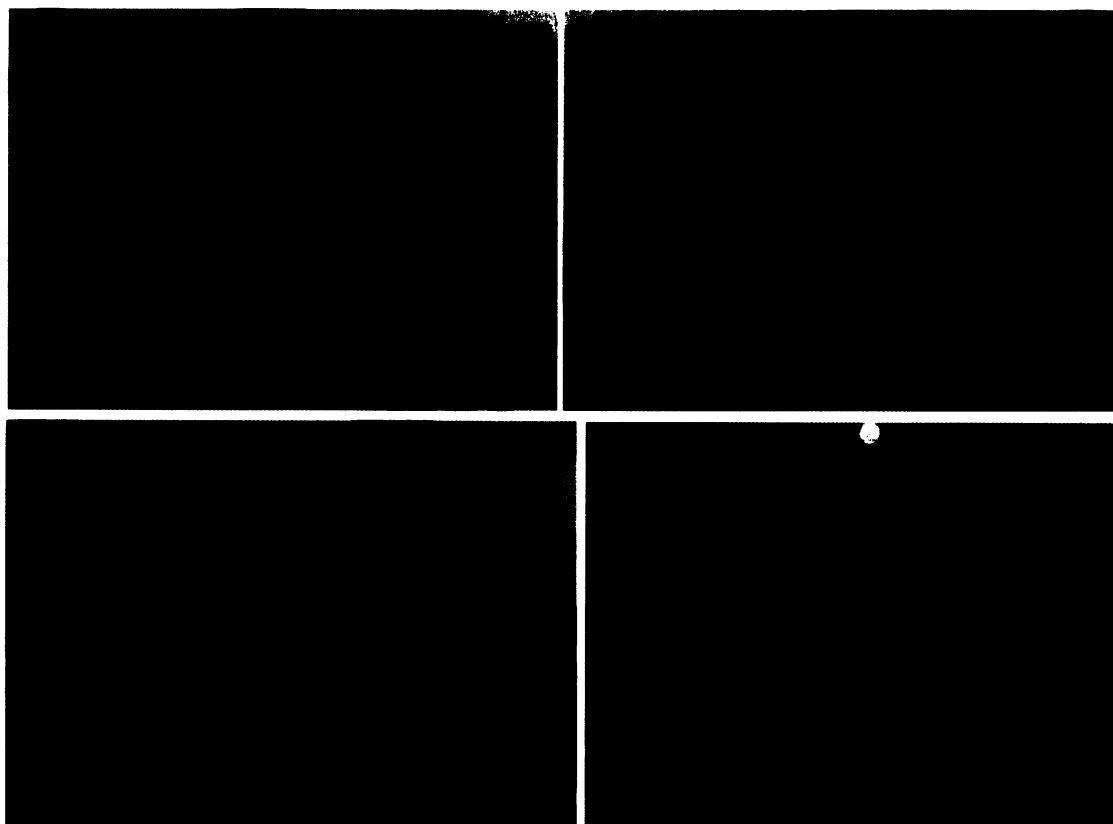
Transmisní elektronová mikroskopie potvrdila, že rozdílnost práškových difraktogramů je opodstatněná, jelikož oba vzorky mají naprosto odlišnou morfologii.

Na obr. 11.6. jsou uvedeny fotografie vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)\text{A}$. Částice mají nepatrně větší průměr než v případě vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4(25)$ a vyskytují se také v nepravidelných aglomerátech.



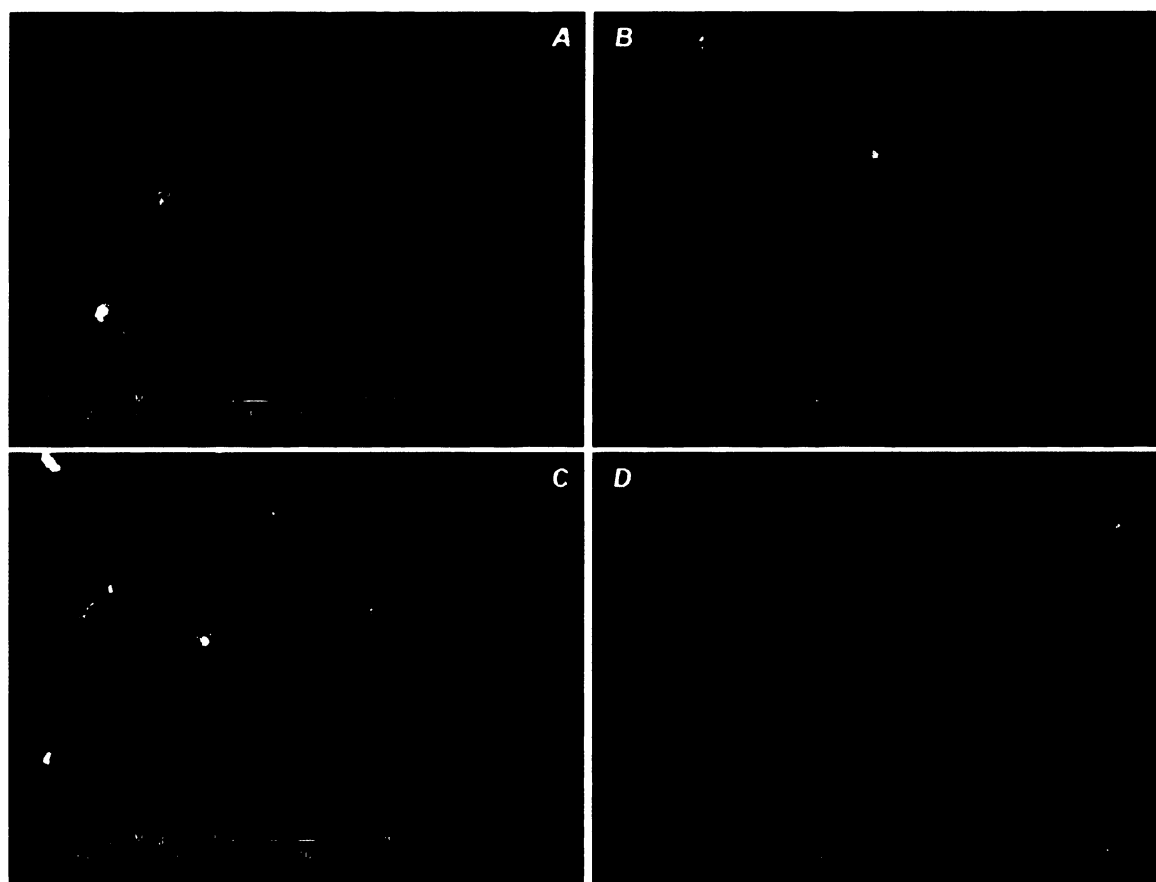
Obr. 11.6. Transmisní elektronová mikroskopie vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)\text{A}$. Měřítka 100 nm.

Naproti tomu u vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)\text{B}$ se nanokrystaly vyskytují ve sférických aglomerátech, které mají relativně stejnou velikost – přibližně 100 nm (obr. 11.7.).



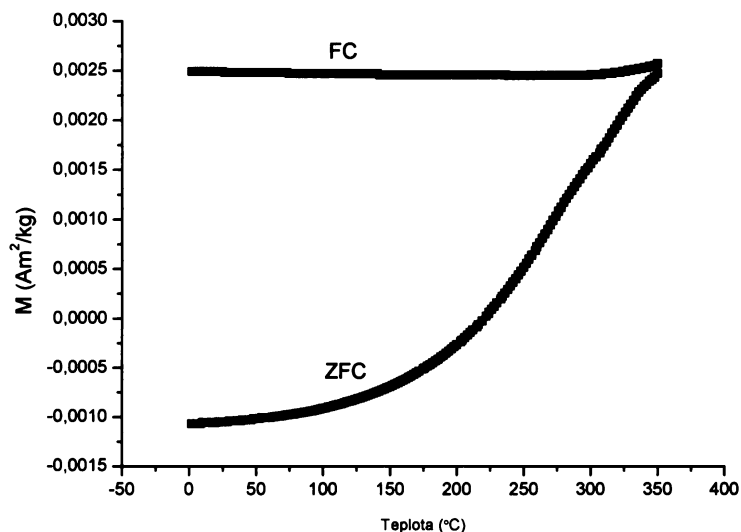
Obr. 11.7. Transmisní elektronová mikroskopie vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)\text{B}$. Měřítka 100 nm.

Výskyt aglomerátů potvrzují také fotografie pořízené skanovacím elektronovým mikroskopem (obr. 11.8.).

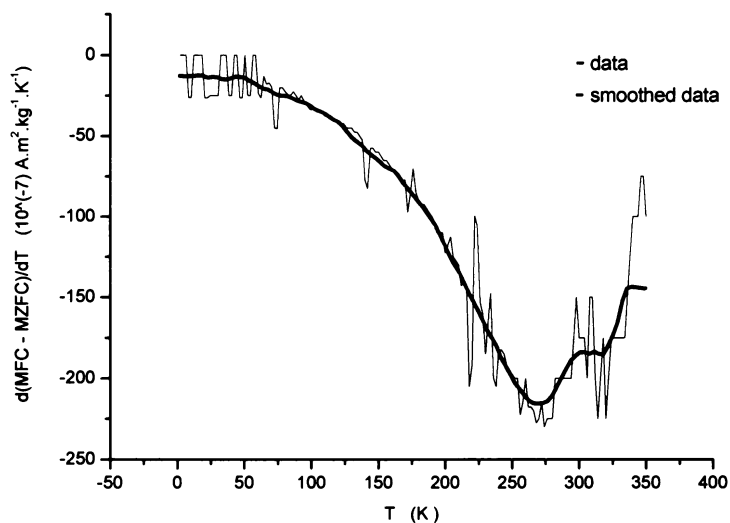


Obr. 11.8. Skenovací elektronová mikroskopie vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)\text{B}$.
Měřítka A) a B) 500 nm, C) 1 μm , D) 2 μm .

Magnetické vlastnosti vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)\text{B}$ jsou také velmi neobvyklé. Obr. 11. 9. ilustruje ZFC-FC měření od 2 do 350 K. Lze říci, že tento vzorek má posunutou teplotu blokace nad 350 K, to vypovídá o silné mezičásticové interakci v aglomerátech. U téměř neinteragujících částic CoFe_2O_4 v matrici SiO_2 je teplota blokace pro 5,5 nm krystality 275 K . [17] Pro přesné určení teploty blokace by bylo nutné proměřit vzorek do vyšších teplot, což nebylo provedeno. Nárůst píku teploty blokace ilustruje obr. 11.10, na kterém je uvedena distribuce teploty blokace jednak ve formě primárních dat a dále data vyhlazená pomocí „ 2D smoothing“ programu SigmaPlot (využívající kombinaci polynomiální regrese a váhy z Gaussovy funkce). Na obrázku lze spatřit začínající pik při 350 K, který je možné přiřadit maximu teploty blokace. Klesající tendence do 250 K nevyjadřuje žádný pik.



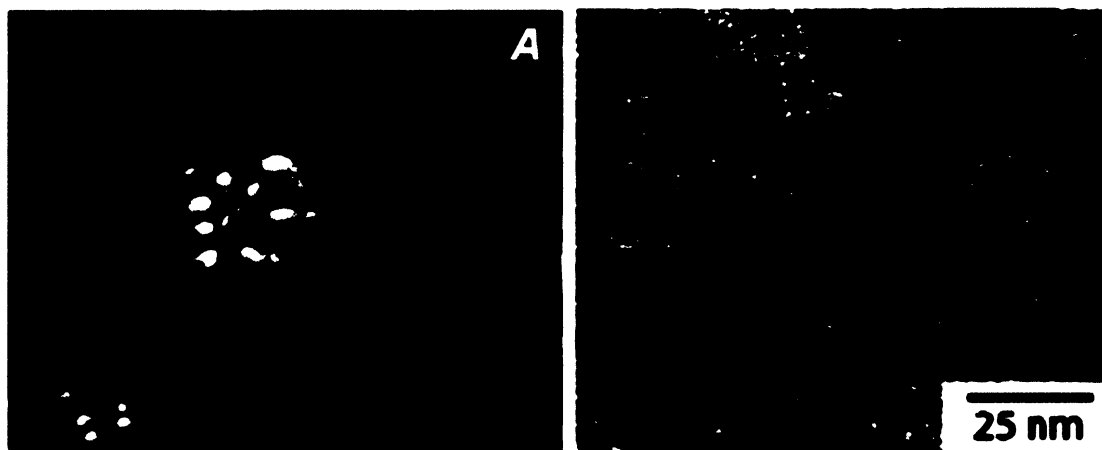
Obr. 11.9. ZFC-FC měření vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)\text{B}$.



Obr. 11.10 distribuce teploty blokace vypočtená z křivek ZFC-FC.

Důvod vzniku aglomerátů není zřejmý, existuje několik vysvětlení: i) Vždy přítomné Van der Waalsovy interakce a jevy související s odpařováním rozpouštědla ii) Příčinou shlukování jsou magnetické interakce (supervýměna, dipólové interakce), také přítomnost magnetického pole při odpařování může ovlivnit výsledný produkt. iii) Nedokonale odstraněný dodecylsulfátový anion, jehož amfifilní vlastnosti a možnost se vázat na povrch částic napomůže k formování kulových útvarů.

Vzorek $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)\text{B}$ tedy obsahuje aglomeráty s průměrem zhruba 100 nm, částice mají mezi sebou velmi silnou magnetickou interakci. Pomocí SEM-EDX bylo zjištěno, že vzorek obsahuje 0,93 hm. % síry, což potvrzuje přítomnost dodecyl sulfátového aniontu. Podobný výsledek byl získán s nanokrystaly maghemitu a amfifilního blokového kopolyptidu. [51] Obr. 11.11.A ilustruje schematický model takovýchto shluků a na obr. 11.11.B je TEM mikrofotografie reálných struktur.



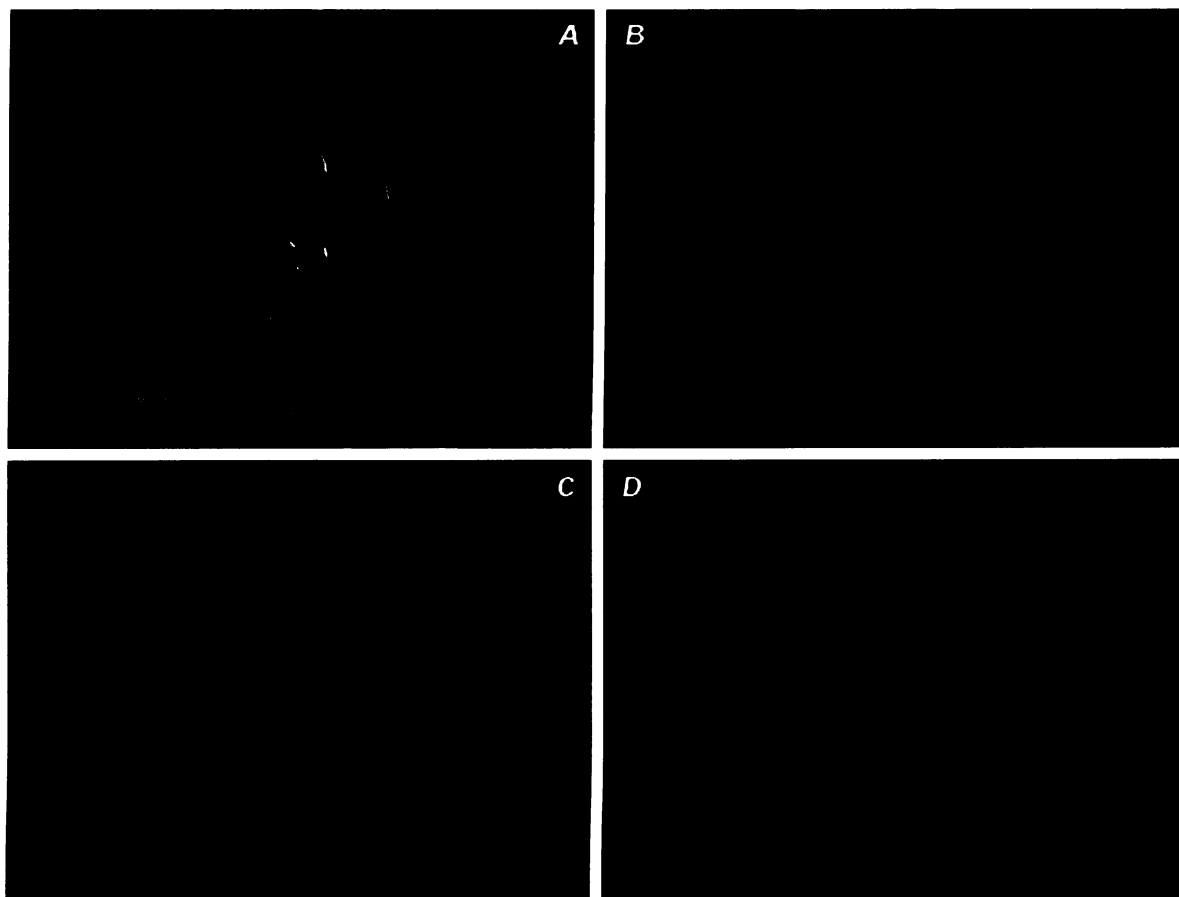
Obr. 11.11. A) Schematický model aglomerátů B) Transmisní elektronová mikroskopie aglomerátů maghemitu, měřítko 25 nm. Lit.[51]

11.3.3. Nanokompozit $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

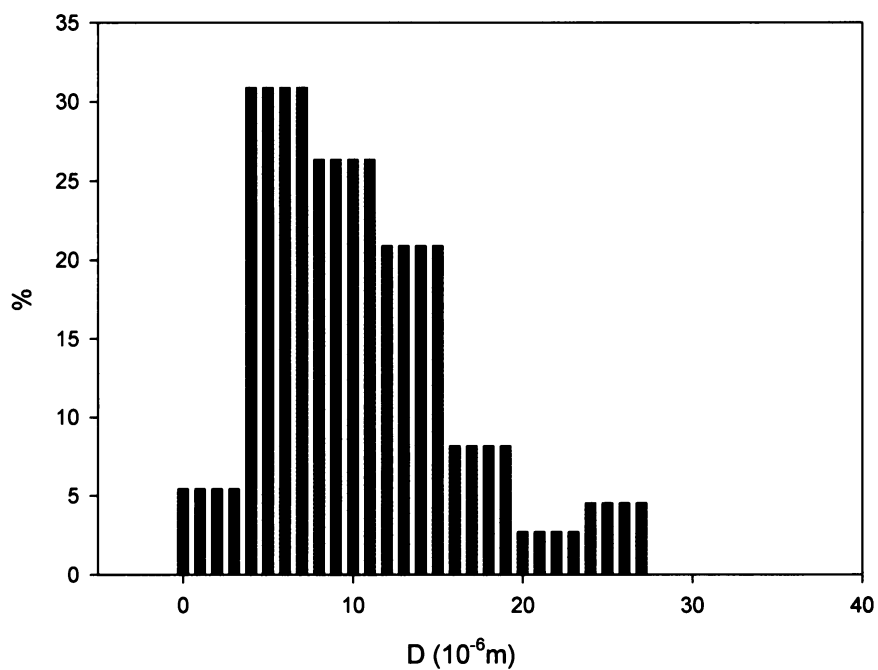
Výsledkem této syntézy mají být mikrokuličky SiO_2 dopované magnetickým oxidem.. V tomto případě se jedná pouze o kompozit s nanokrystaly $\text{CoFe}_2\text{O}_4(25)$, jelikož vzorek $\text{CoFe}_2\text{O}_4(40)$ byl za pokojové teploty natolik magneticky aktivní, že nešlo použít klasické magnetické míchadlo. Dále bude tedy používán pouze název $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$.

Na Obr. 11.12. jsou uvedeny mikrofotografie pořízené skanovacím elektronovým mikroskopem. Sféry vypadají homogenně a některé mohou být duté, což potvrzuje obr. 11.12.C. Průměrná velikost kuliček kompozitu je 11,4 μm se standardní odchylkou 7,7 μm . Tento výsledek patří ke statickému souboru 110 částic. Distribuce velikostí kompozitu je vyobrazena na obr. 11.12.

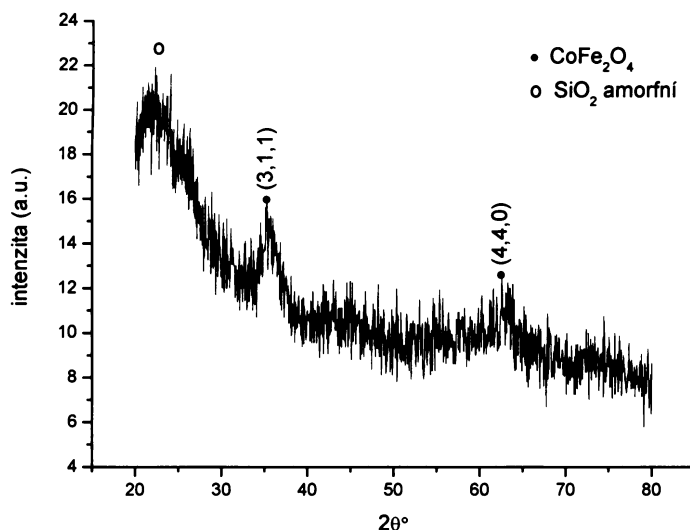
Na práškovém difraktogramu (obr. 11.14.) lze najít maximum amorfního SiO_2 zhruba $22^\circ 2\theta$ a dvě maxima charakteristické pro spinel CoFe_2O_4 při 35° a $62^\circ 2\theta$, které jsou velmi rozšířené vzhledem k velikosti nanokrystalitů.



Obr. 11.12. Skenovací elektronová mikroskopie vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$.
Měřítka A), B), C) 20 μm a D) 5 μm .

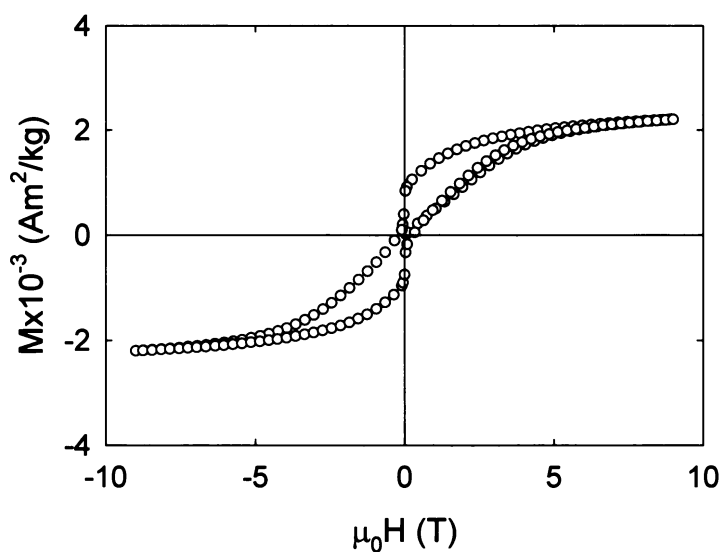


Obr. 11.13. Distribuce velikostí mikrokuliček nanokompozitu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$
v intervalech 4 μm (stat. soubor 110 částic).

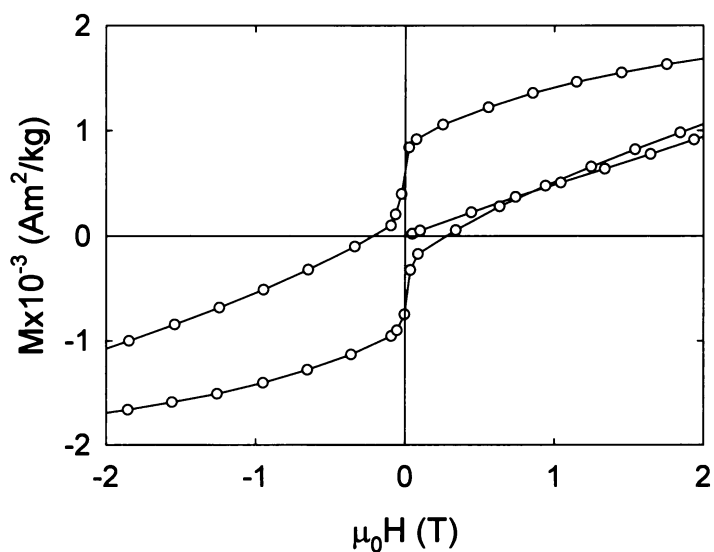


Obr. 11.14. Práškový difraktogram nanokompozitu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$.

Magnetické vlastnosti nanokompozitu odpovídají superparamagnetickému systému, hysterézní smyčka měřená při 2 K je vyobrazena na obr 11.15. Smyčka je okolo nulového pole zaškrčená zřejmě z důvodu přítomnosti frakce superpara- nebo paramagnetických klastrů (iontů) i při 2 K. Detail tohoto zaškrčení je na obr. 11.16. Saturovaná magnetizace vzorku při těchto podmínkách odpovídá $2,20 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, remanentní magnetizace $0,66 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ a koercivní pole 0,18 T (průměrná hodnota obou ramen).

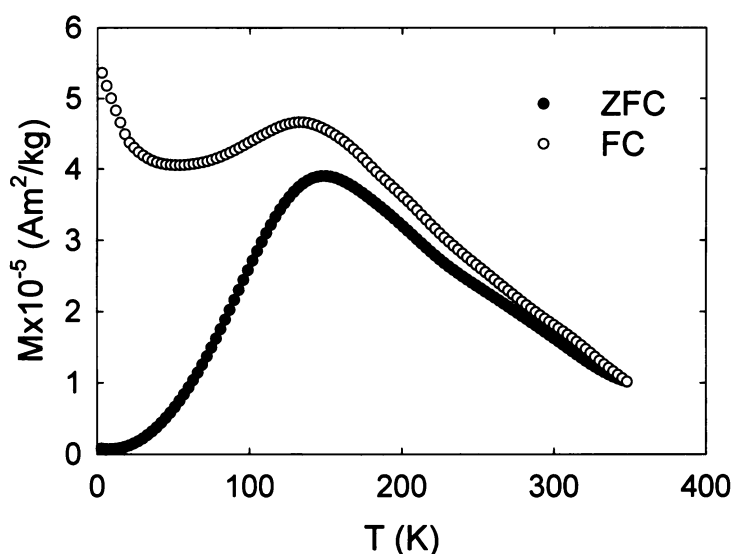


Obr. 11.15. Hysterézní smyčka nanokompozitu měřená při 2 K.



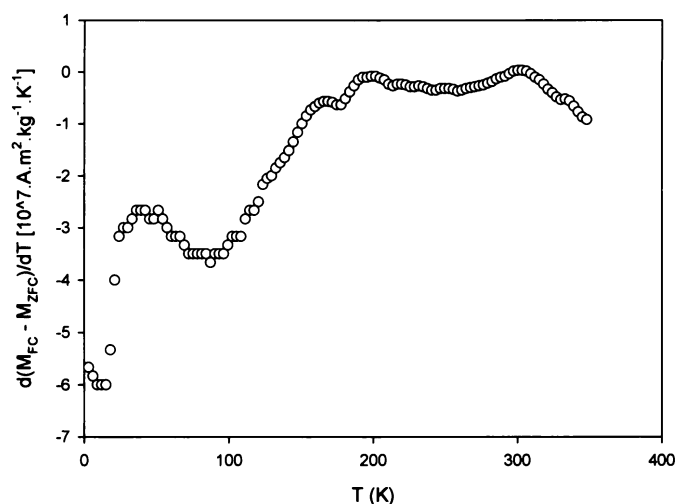
Obr. 11.16. Detail zaškrcení hysterézní smyčky.

Další magnetickou charakteristikou vzorku je měření ZFC-FC (obr. 11.17., měření teplotní závislosti magnetizace v nulovém a nenulovém vnějším poli). Velikost vnějšího pole u FC křivky byla 10 mT.

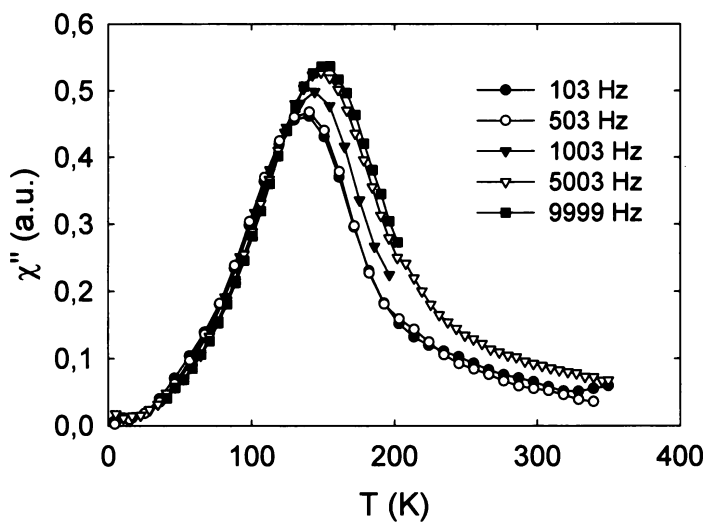
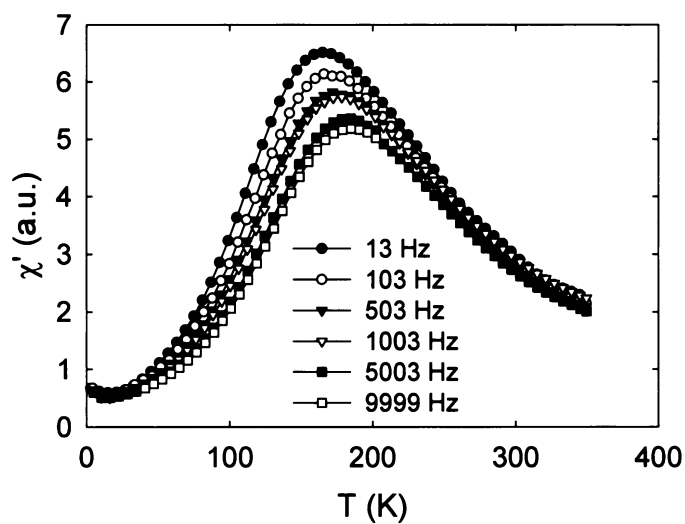


11.17. ZFC-FC vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$.

Distribuce teploty blokace (obr. 11.18.) vypočtená z FC a ZFC křivek vykazuje neostrá maxima a nelze tedy přiřadit exaktně určitý pík teplotě blokace. Ta byla určena přesně pomocí měření střídavé susceptibility při různých frekvencích oscilujícího pole (viz obr. 11.19.), vyobrazeny jsou jak reálná tak imaginární fáze.



Obr. 11.18. Teplotní distribuce teploty blokace vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ vypočtená z měření ZFC-FC.



Obr.11.19. Závislost střídavé susceptibilitě na teplotě (χ' reálná část, χ'' imaginární část).

Teplota blokace určená z maxima křivky při 103 Hz je zhruba 165 K, což vypovídá o částečné mezičásticové interakci (teplota je posunuta do vyšších hodnot). Kvantitativně byla mezičásticová interakce popsána faktorem Φ , vypočteným z posunu maxim a.c. susceptibility při různých frekvencích pole. Jeho hodnota činí 0,04 (pro ideální systém neinteragujících částic je 0,1). Tento fakt potvrzuje, že částice mají mezi sebou magnetické interakce a nejsou tedy ideálně rozptýleny v matici SiO_2 , tak aby byly naprosto izolované.

Pomocí teploty blokace byla vypočtena průměrná velikost krystalitu feritu kobaltnatého – $3,4 \pm 0,2$ nm.

11.4. Závěr

Byl připraven a charakterizován vzorek nanokompozitu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Magnetické chování vzorku se neodlišuje od již popsaných superparamagnetických systémů. V průběhu práce byli připraveny a částečně charakterizovány aglomeráty částic feritu kobaltnatého. Částice v těchto v útvarech vykazují silnou magnetickou interakci, která ovlivňuje vlastnosti materiálu jako celku.

12. „Core-shell“ částice $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Výzkum dnešní farmakologie a farmakochemie vkládá velké naděje do léčiv s tzv. cílenou distribucí v organismu. Patří mezi ně např. makromolekulární látky se selektivními receptory pro určité místo v organismu, liposomy (taktéž s receptory) nebo nanokrystalické materiály na bázi magnetů.

U nano-magnetů nesoucích léčivo není jejich distribuce řízena biochemicky jako při použití receptorů, ale pomocí vnějšího magnetického pole. Jde tedy o fyzikální jev, který pomáhá tomu, aby bylo léčivo uvolňováno na určitém místě. Tato metoda není natolik selektivní jako použití receptorů, nicméně nemůže dojít k nežádoucím biochemickým interakcím s jinými místy v organismu vzhledem k jednoduchosti fyzikálního mechanismu.

Nano-nosiče léčiv (polymerní liposomy, nanomagnety apod.) pronikají do buněk procesem, který se nazývá endocytóza. Velmi malé částice pronikají buněčnými membránami pravděpodobně bez větších problémů, u větších objektů záleží na jejich povrchovém náboji. U magnetických materiálů může velmi ovlivnit procesy přítomnost vnějšího pole. [52]

Tato práce se zabývá studiem reakčních podmínek přípravy „core-shell“ částic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ pomocí mikroemulzní metody použité například při přípravě $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ [13], $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ [14] nebo $\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$ [15]. Tato syntéza je založena na použití kyselého stabilizovaného koloidu nanokrystalů (označeno FF) v mikroemulzi FF / AOT, Brij30[®] / heptan. Toto prostředí je použito pro tvorbu povrchové vrstvy SiO_2 metodou sol-gel. Schéma procesu je na vyobrazeno na obr. 12.1.



Obr. 12.1. Schéma reakčního mechanismu.

Teoretický popis celého mechanismu je následující: Ve vodné fázi mikroemulze se nachází kyselý stabilizovaný ferrofluid o pH přibližně 2,5. Po přidání tetraethoxysilanu do směsi, dochází k jeho difúzi nepolárními prostředím až na povrch micel, kde hydrolytickými reakcemi (viz. kap. 5.1.) přechází do vodné fáze. Přidáním roztoku amoniaku proběhne rychlá gelace předhydrolyzovaného TEOSu. Vznikne tedy gel SiO_2 , který vyplní dutinu micel a uzavře v sobě nanokrystaly magnetitu.

12.1. Příprava nanokrystalů Fe_3O_4

Nanočástice magnetitu byly připraveny srážecími reakcemi železnatých a železitých chloridů podle dnes již klasického postupu přípravy ferrofluidů studovaných v 80 letech R. Massartem. [53]

Bylo smícháno 10 ml 2 M FeCl_2 ve 2 M HCl a 40 ml 1M FeCl_3 . Tato směs byla za silného míchání přidána do 500 ml 0,7 M roztoku NH_3 . Produkt byl přečištěn několikanásobnou centrifugací.

Přípravy kyselého nebo bazického stabilizovaného ferrofluidu byly provedeny následujícími postupy:

- kyselý stabilizovaný – promytím přečištěných částic 2 M HClO_4 (nebo 0,33 M FeNO_3 ve 2 M HNO_3) a následná redisperzace ve vodě.
- bazicky stabilizovaný – dispergací přečištěných částic v 1 M $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$.

12.2. Příprava „core-shell“ částic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Jak již bylo v úvodu popsáno, tvorba povrchové vrstvy SiO_2 byla prováděna pomocí metody sol-gel v mikroemulzi. [13,14,15]

Reakční směs měla následující složení:

- vodná fáze (pH ~ 2,5) 10 hm.% celku
 - ferofluid o určité koncentraci (viz. dále) 35 hm. %
 - TEOS 43 hm. %
 - 30% aq. NH_3 22 hm. %
- surfaktanty 22,5 hm. % celku
 - Brij30® - polyoxyethylene(4)laurylether 33,3 hm. %
 - AOT - diacetylsulfosukcinát sodný 66,7 hm. %

- hydrofobní fáze 67,7 hm. % celku
heptan

Syntéza byla prováděna v následujícím sledu – Ve 47,08 ml heptanu bylo rozpuštěno 7,16 g AOT a 3,78 ml Brij30[®]. Do směsi byl přidán 1 g ferofluidu o dané koncentraci (viz. Tab. 14.1.), homogenizace byla prováděna pomocí ultrazvuku (cca. 10 min). Dále bylo přidáno 2,58 ml TEOSu a směs byla za mírného míchání ponechána přibližně 15 min. Poté bylo za stálého míchání pomalu přidáno 1,52 ml 30% NH₃ a reakce byla ponechána 16 hodin při laboratorní teplotě. Vybrané reakční postupy jsou shrnuty do tabulky Tab. 12.1.

Tab. 12.1. Použité reakční podmínky vybraných syntéz.

Vzorek	FF stabilizace	FF koncentrace*	Jiná změna
FF@SiO ₂ _1	2 M HClO ₄	0,125	-
FF@SiO ₂ _2	0,33 M FeNO ₃ ve 2 M HNO ₃	0,125	-
FF@SiO ₂ _3	0,33 M FeNO ₃ ve 2 M HNO ₃	0,225	-
FF@SiO ₂ _4	0,33 M FeNO ₃ ve 2 M HNO ₃	0,225	½ množství TEOSu**
FF@SiO ₂ _5	0,33 M FeNO ₃ ve 2 M HNO ₃	0,225	½ množství TEOSu a roztoku NH ₃ **
FF@SiO ₂ _6	1 M N(CH ₃) ₄ OH	0,125	-

* FF koncentrace udává celkovou analytickou koncentraci Fe v roztoku v mol/l.

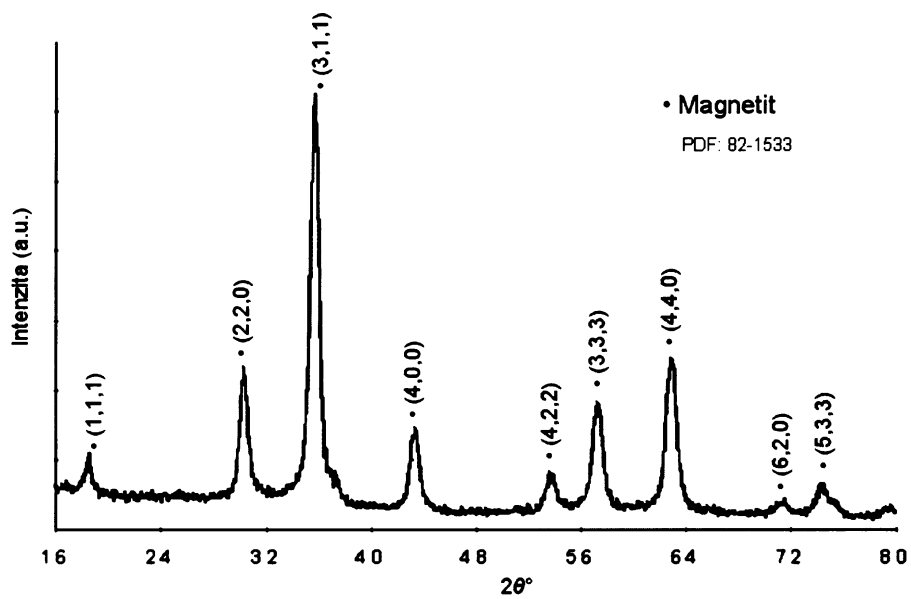
** Vztaheno ke množství látky uvedené v textu se základní syntézou (kap. 12.2.).

12.3. Výsledky a diskuze

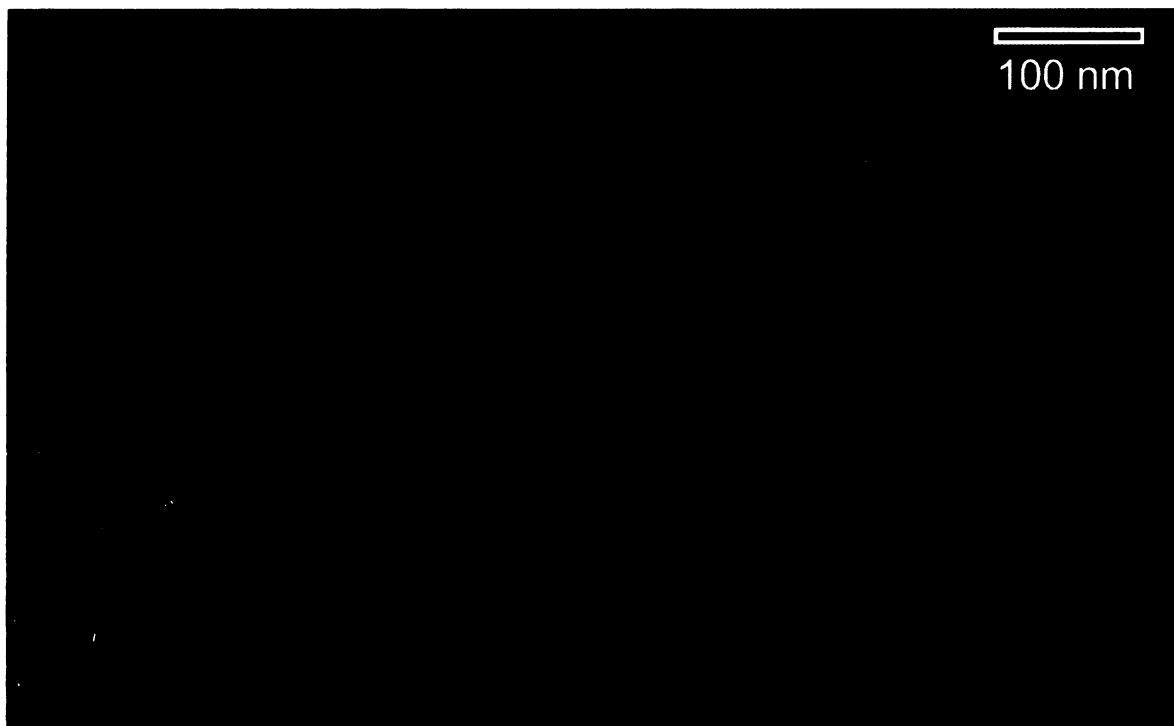
12.3.1. Nanokrystaly Fe₃O₄

Výsledným produktem srážení jsou nanokrystaly magnetitu s velikostí zhruba 10 nm s poměrně širokou distribucí. Na obr. 12.2. je vyobrazen práškový difraktogram vzorku, průměrná velikost vypočtená z rozšíření difrakčních stop je ~ 11 nm.

Pomocí transmisní elektronové mikroskopie byla prověřena morfologie nanokrystalů (obr. 12.3.). Vzhledem k tomu, že jde o rutinní syntézu používanou v chemii ferofluidu již přes 20 let, nebyl vzorek dále jinak charakterizován.



Obr. 12.2. Práškový difraktogram nanokystalů magnetitu.

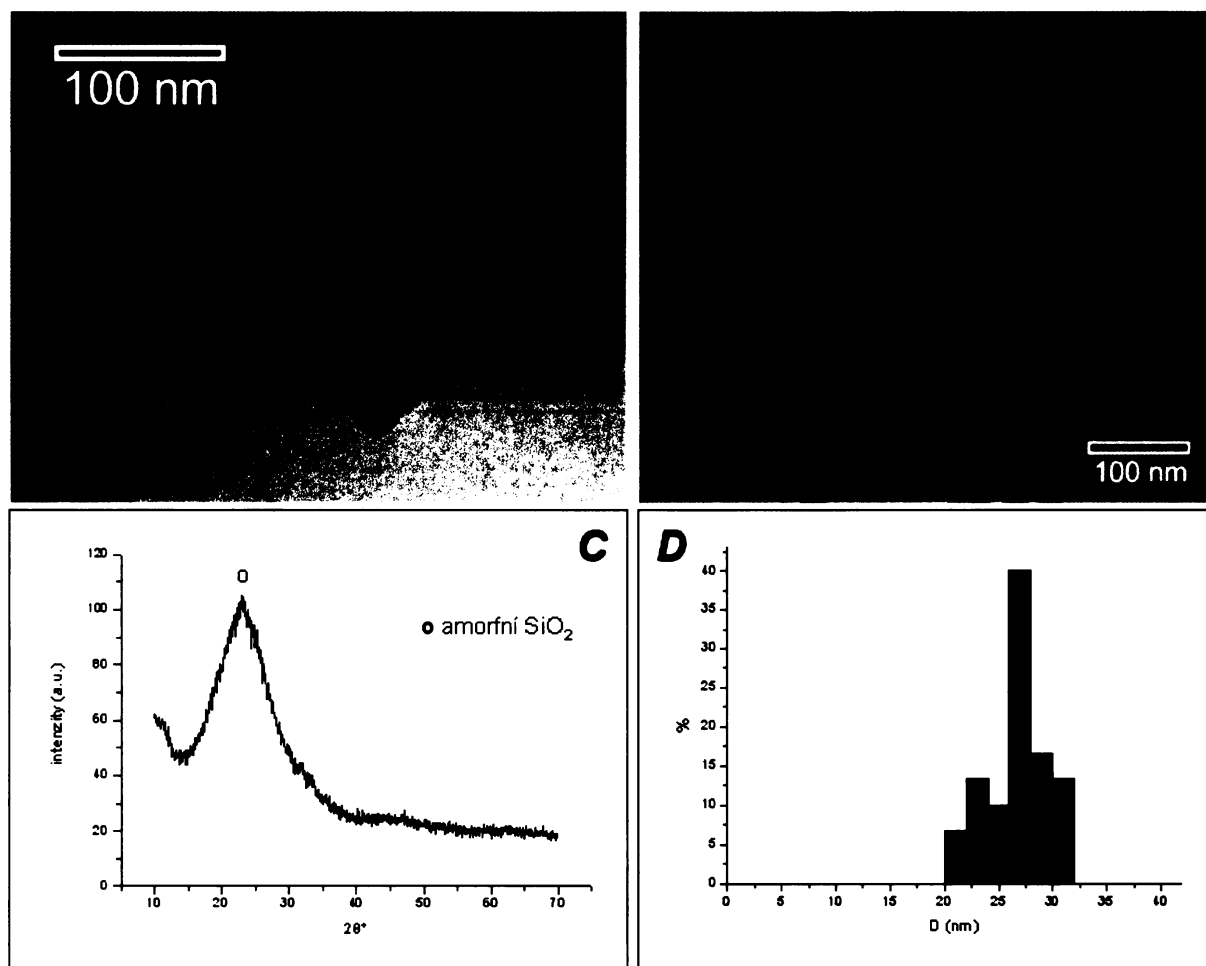


Obr. 12.3. TEM snímky nanokystalů magnetitu. Měřítko 100 nm.

12.3.2. „Core-shell“ nanočástice $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Výsledné vzorky byly charakterizovány především transmisí elektronovou mikroskopií a práškovou rentgenovou difrakcí, vzhledem k požadavkům na přesnou morfologii a složení materiálů. Požadovaná velikost výsledných „core-shell“ nanočástic měla být maximálně ~ 40 nm, takovéto nosiče léčiv se většinou podávají ve formě magnetoliposomů, průměrně se do jednoho vejdu přibližně tři. Dále bude následovat charakterizace a diskuse vlastností vybraných vzorků, které byly připraveny (seznam viz. Tab. 12.1.):

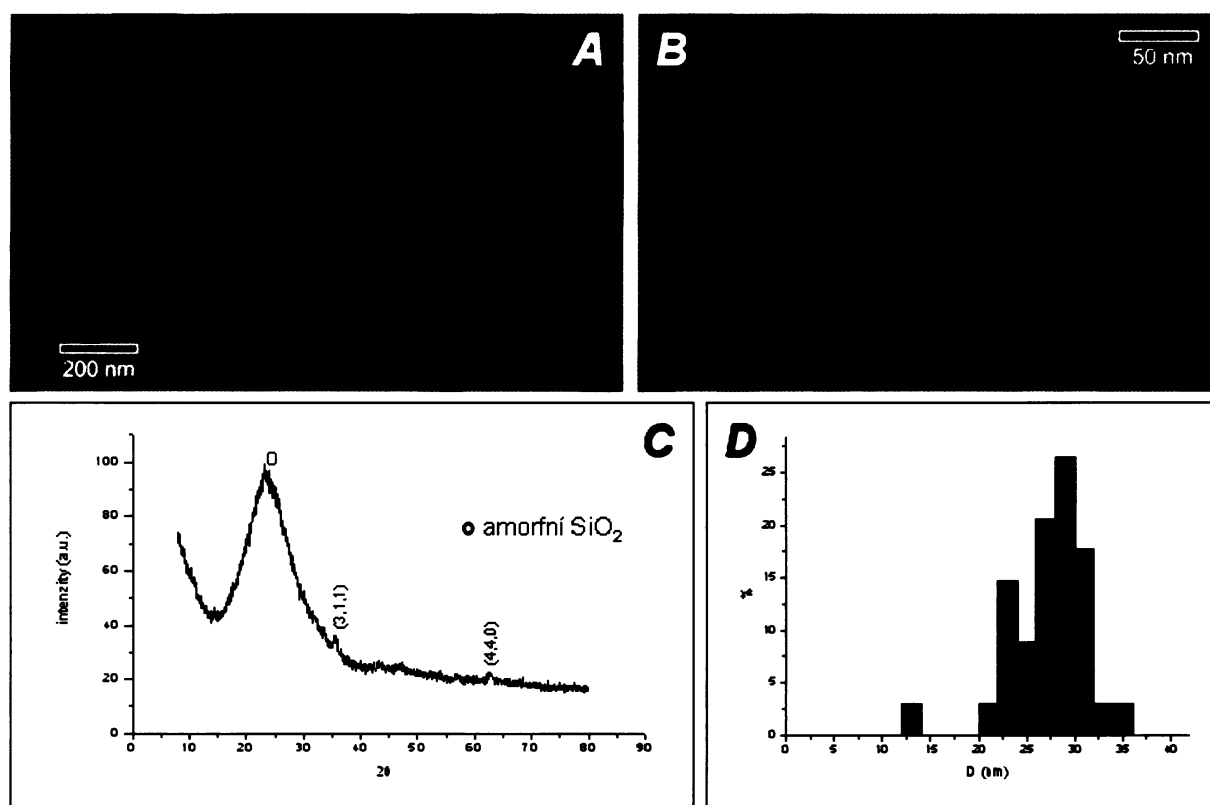
a) $\text{FF}@\text{SiO}_2_1$



Obr. 12.3. Výsledná charakterizace vzorku $\text{FF}@\text{SiO}_2_1$: A),B) TEM mikroskopie, měřítko 100 nm; C) Prášková rentgenová difrakce; D) Distribuce velikosti SiO_2 částic.

Na obr. 12.3. se nacházejí hlavní charakteristiky vzorku FF@SiO₂_1. Pomocí transmisní elektronové mikroskopie (obr. 12.3.A. a B.) byla ověřena účinnost syntézy. Bylo nalezeno pouze malé množství částic s „core-shell“ morfologií, při převodu nanokrystalů magnetitu na kyselý ferrofluid pomocí 2M HClO₄ došlo zřejmě k částečné dissoluci oxidu. Převážnou část vzorku tvoří tedy nano-kuličky SiO₂. Obr. 12.3.D. ilustruje distribuci velikosti čistých SiO₂ částic* s průměrnou velikostí 26,7 nm a průměrnou odchylkou $\Delta\bar{D} = 2,1$ nm. Prášková rentgenová difrakce (obr. 12.3.C.) potvrzuje fázové složení materiálu. Hlavní složkou je amorfní SiO₂, kterému lze přiřadit široký pík okolo 22° 2 θ .

b) FF@SiO₂_2

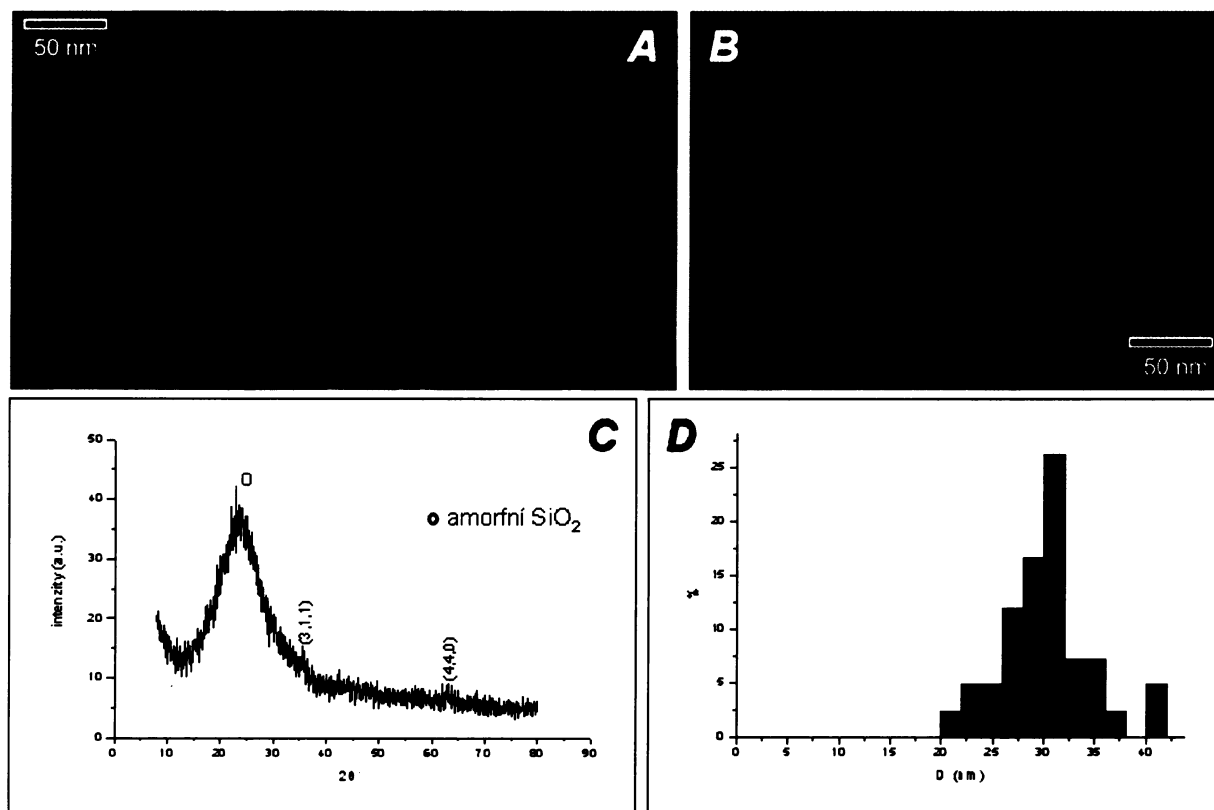


Obr. 12.4. Výsledná charakterizace vzorku FF@SiO₂_2: A),B) TEM mikroskopie, měřítko A) 200 nm, B) 50 nm; C) Prášková rentgenová difrakce; D) Distribuce velikosti SiO₂ částic.

* Statistické soubory se u všech vzorků pohybovaly od 30 do 45 částic. U dalších vzorků se statistiky budou také týkat pouze čistých SiO₂ částic, vzhledem k nevelkým statistickým souborům budou u „core-shell“ částic uvedeny pouze průměrné hodnoty.

Na obr. 12.4. se nacházejí hlavní charakteristiky vzorku FF@SiO₂_2. Podmínky a metodologie syntézy přesně odpovídají postupu v lit. [14]. Reálné výsledky kvalitativně neodpovídají publikovaným faktům. Počet SiO₂ částic s magnetickým jádrem je zdatelně vyšší než u vzorku FF@SiO₂_1, nicméně není 100% jak je v literatuře uvedeno. Tento fakt potvrzují TEM mikrofotografie (obr. 12.4.A. a B.). Na práškovém difraktogramu (obr. 12.4.C.) se ale již kromě píku amorfního oxidu křemičitého objevují píky magnetitu (PDF 82-1533). Obr. 12.4.D. ilustruje distribuci velikosti SiO₂ částic, které měli průměrnou velikost 27,2 nm ($\Delta\bar{D} = 2,9$ nm). Částice s magnetickým jádrem měli průměrnou velikost 42,4 nm ($\Delta\bar{D} = 7,2$ nm).

c) FF@SiO₂_3

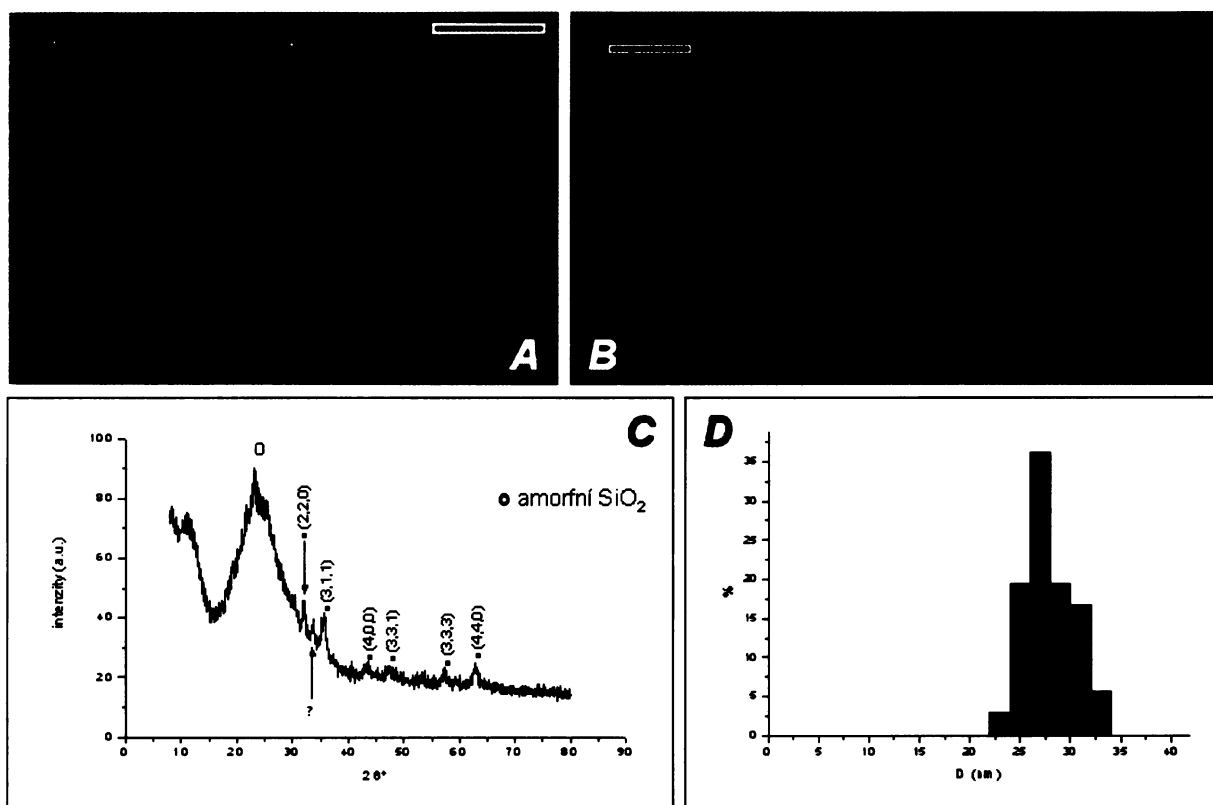


Obr. 12.5. Výsledná charakterizace vzorku FF@SiO₂_3: A),B) TEM mikroskopie, měřítko 50 nm; C) Prášková rentgenová difrakce; D) Distribuce velikosti SiO₂ částic.

Obr. 12.5. opět ilustruje podstatné charakteristiky vzorku FF@SiO₂_3. Koncentrace ferofluidu je v tomto případě téměř dvojnásobná oproti předešlému vzorku. TEM mikrofotografie poukazují na fakt, že ve vzorku je stále velký počet SiO₂ kuliček bez magnetického jádra, ale některé mají jader několik (obr. 12.5.A. a B.). Pomocí

konvenční TEM ale nejsou v některých případech jádra vidět vzhledem k široké distribuci velikosti nanokrystalů magnetitu. Ta obsahuje významnou frakci částic o velmi malé velikosti. Průměrná velikost SiO₂ částic byla 30,4 nm ($\Delta\bar{D} = 3,1$ nm), distribuce je vyobrazena na obr.12.5.D., a „core-shell“ částic 38,6 nm, ($\Delta\bar{D} = 4,6$ nm).

d) FF@SiO₂_4

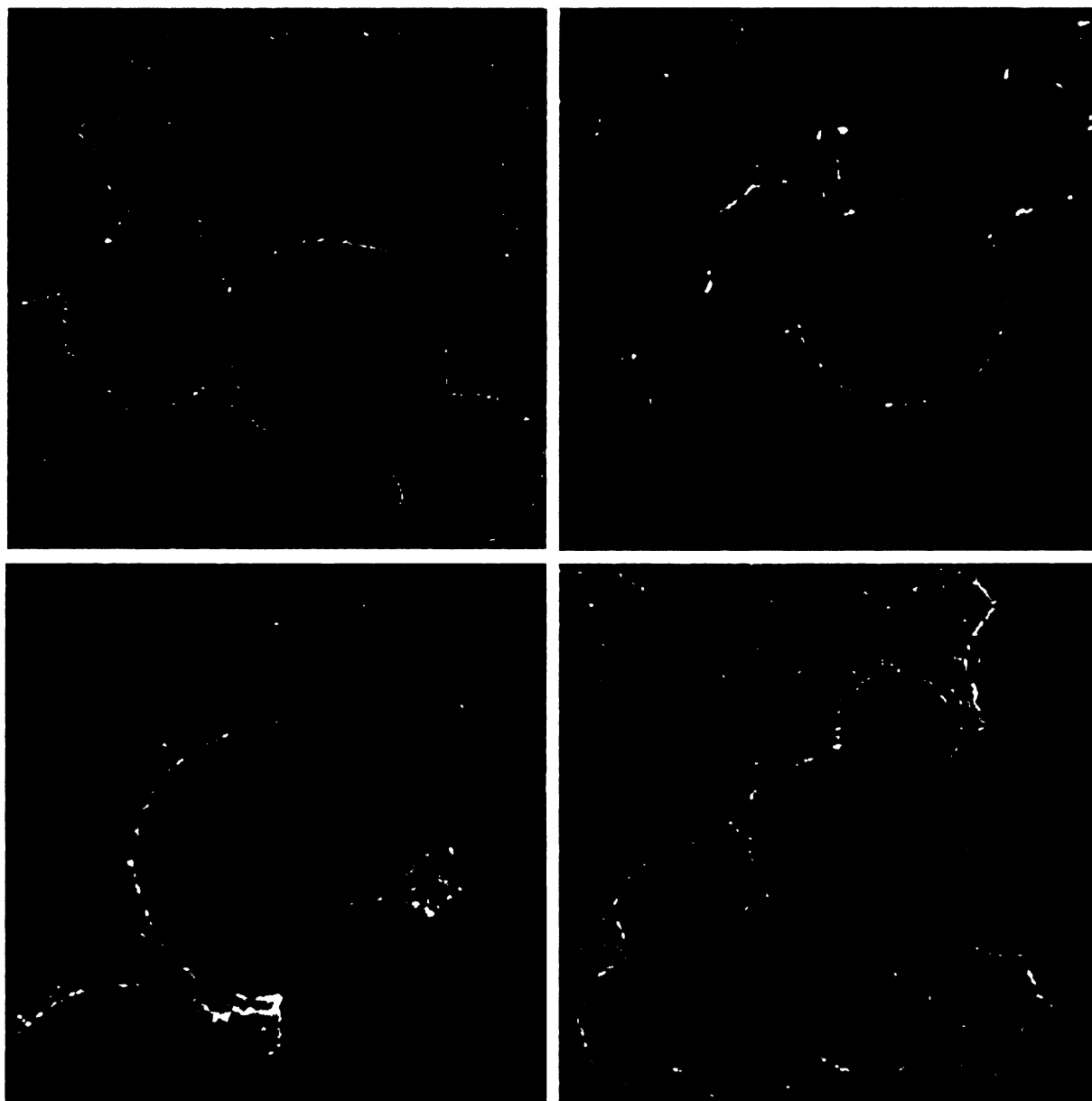


Obr. 12.6. Výsledná charakterizace vzorku FF@SiO₂_4: A),B) TEM mikroskopie, měřítko A) 50 nm, B) 100 nm; C) Prášková rentgenová difrakce; D) Distribuce velikosti SiO₂ částic.

Shrnutí výsledných vlastností vzorku FF@SiO₂_4 se nachází na obr. 12.6. Tento vzorek již obsahuje převážnou část částic s „core-shell“ morfologií (obr. 12.6.A. a B.) I zde se opět vyskytují SiO₂ kuličky s více nanokrystalů magnetitu ve svém středu (tzv. „multi-core“ morfologie). Prášková rentgenová difrakce potvrdila přítomnost magnetitu a amorfního oxidu křemičitého. Při zhruba 34° 2θ se vyskytuje pík, který nepatří difrakčním liniím magnetitu, jiného oxidu, hydroxidu železa ani jiné látky, která by se pravděpodobně mohla ve záznamu vyskytnout. Je možné, že se jedná pouze o efekt pozadí mezi dvěma difrakčními stopy magnetitu, nicméně pík bohužel zůstal nepřiházen. Obr. 12.6.D. zobrazuje opět distribuci velikosti SiO₂ částic z průměrnou

hodnotou 27,7 nm ($\Delta\bar{D}=1,7$ nm). Průměrná velikost „core-shell“ částic byla 38,0 nm ($\Delta\bar{D} = 5,1$ nm).

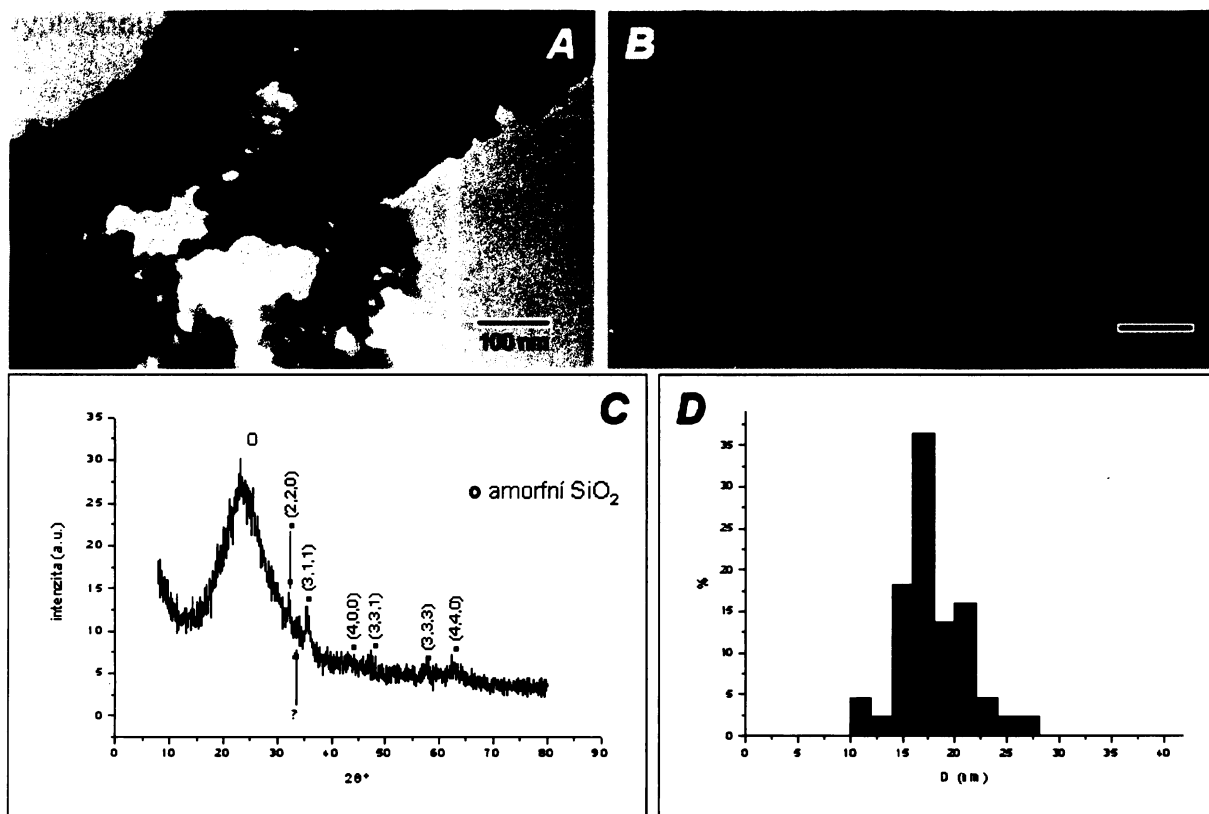
Tento vzorek byl z pohledu morfologických vlastností vybrán jako nejlepší a proto byl více prozkoumán pomocí vysokorozlišovací TEM (obr. 12.7.).



Obr. 12.7. HRTEM mikrofotografie vzorku FF@SiO₂_4, všechna měřítká 20nm.

e) *FF@SiO₂_5*

V případě syntézy vzorku *FF@SiO₂_5* bylo použito nejenom poloviční množství TEOS, ale i vodného roztoku NH_3 , což znamená, že v mikroemulzi bylo značně nižší množství vody ve vodné fázi. Tento fakt vedl ke zmenšení micel a tím i výsledných nanočástic (obr. 12.8.A. a B.), to potvrzuje i jejich distribuce velikosti (obr. 12.8.D.).



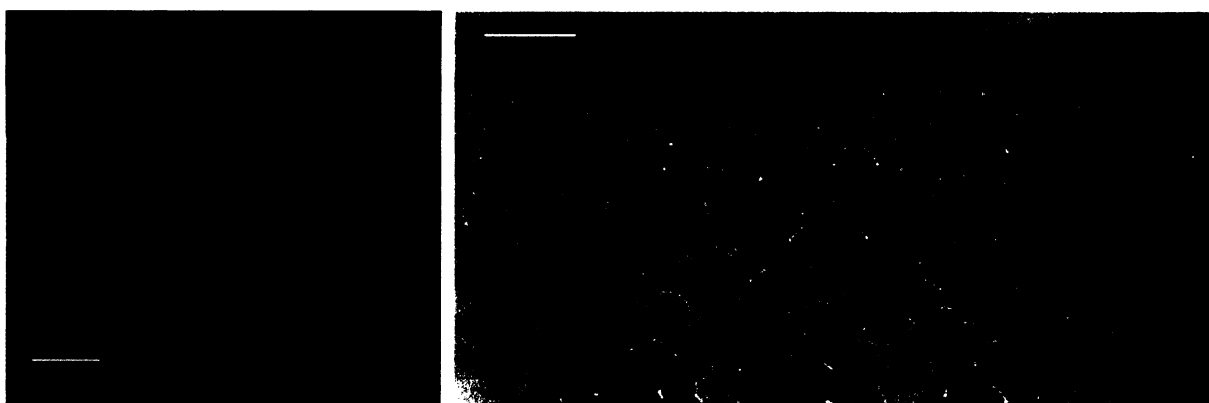
Obr. 12.8. Výsledná charakterizace vzorku *FF@SiO₂_5*: A),B) TEM mikroskopie, měřítko A) 100 nm, B) 200 nm; C) Prášková rentgenová difrakce; D) Distribuce velikosti SiO_2 částic.

Průměrná velikost SiO_2 částic byla 17,7 nm, ($\Delta\bar{D} = 2,7$ nm) a částic s magnetickým jádrem 31,3 nm ($\Delta\bar{D} = 7,4$ nm). Práškový difraktogram vypadá podobně jako v předchozím případě včetně nepřirazeného píku, který se u tohoto vzorku více blíží pozadí.

f) *FF@SiO₂_6*

Tento vzorek byl syntetizován v bazické mikroemulzi (1 M $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$, 30% NH_3), tedy bez předchozí hydrolyzy TEOSu v kyselém prostředí. Výsledným produktem

syntézy nebyly předpokládáné „core-shell“ částice. Magnetický ferrofluid v mikroemulzi precipitovala mimo směs (na povrch baňky). Mechanismus sol-gel procesu je v této mikroemulzi trochu odlišný než v předchozích syntézách. TEOS difunduje hydrofobním prostředím na povrch micel, kde okamžitě přechází do gelu. Je známo, že gelace v bazickém prostředí má odlišný mechanismus a je velice rychlá. [54] Stačí se vytvořit jen velmi tenká vrstva na povrchu kapiček vodné fáze. Výsledným produktem jsou tedy SiO₂ duté nanokuličky, které v sobě mají kavitu vyplněnou roztokem z micel (obr.12.9 a 12.10.)

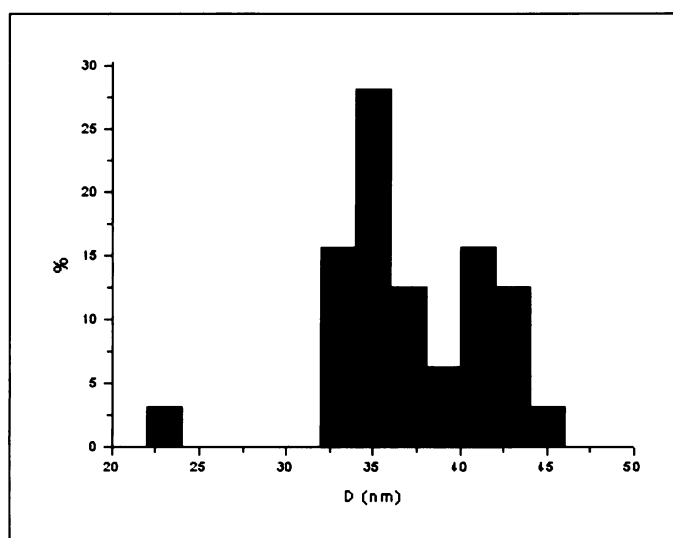


Obr. 12.9. TEM snímky vzorku FF@SiO₂_6, měřítko 100nm.



Obr. 12.10. Detailní TEM mikrofotografie vzorku FF@SiO₂_6

Distribuci velikosti těchto částic ilustruje obr. 12.11., jejich průměrná velikost je 37,3 nm ($\Delta\bar{D}$ = 3,6 nm). Tyto kuličky jsou o trochu větší než v předchozích případech, což zřejmě souvisí s jiným mechanismem sol-gel procesu v micelách.



Obr. 12.11. Distribuce velikosti částic vzorku FF@SiO₂_6

12.4. Závěr

Syntéza magnetických „core-shell“ nanočástic je úkol, kterým se zabývá velké množství vědeckých skupin, s tím se rozšiřuje i spektrum syntetických přístupů např. lit. [55,56,57,58]. S narůstajícím počtem publikací ale neroste kvalita jejich výsledků, proto je nutné v oblasti tak citlivé jako je humánní medicína detailně prostudovat systémy, které by mohly být v budoucnosti použité jako distributory léčiv v organismu.

Bylo studováno chování mikroemulzního systému FF / AOT, Brij30[®] / heptan vhodného pro syntézu částic Fe₃O₄@SiO₂. Produkt nejvyšší kvality byl připraven podmínkami syntézy FF@SiO₂_4. Tento produkt (po dalších úpravách jako např. magnetická separace, povrchová modifikace atd.) by mohl v budoucnosti sloužit jako nosič hormonu štítné žlázy thyroninu pro biologické testy na Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento Farmaco Chimico Tecnologico.

Změnou pH vodné fáze mikroemulze, se podařilo připravit duté kuličky SiO₂ s tloušťkou vrstvy několik nanometrů a velikostí zhruba 40 nm.

13. Nanokompozit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$

Široké možnosti aplikace fotokatalyzátorů byly již zmíněny v úvodu práce, největší překážkou v jejich běžném použití je zatím cena. Příprava magneticky separovatelných katalyzátorů je vícestupňovou syntézou, která cenu produktu ještě zvyšuje. Cílem této práce je nejen příprava materiálu, ale i snaha o co nejnižší náklady. Z metod přípravy byla vyloučena metoda sol-gel, jejíž prekurzory (např. tetraisopropoxid nebo tetrabutoxid titanu) jsou cenově velmi náročné. Ze stejného důvodu byla zamítnuta i modifikace povrchu (a tedy zeta potenciálu) magnetických jader pomocí reversibilně absorbovatelných polymerů a podobných látek.

Do této doby bylo připraveno více druhů magneticky separovatelných fotokatalyzátorů, všechny s podobnou morfologií – magnetické jádro, na kterém je vrstva oxidu titaničitého. Syntéza např. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}@\text{TiO}_2$ byla provedena tak, že magnetické nanokrystaly $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ byly povrchově modifikovány polyethyleniminem (PEI) a poté byl na jejich povrch vysrážen TiO_2 kyselou katalyzovaným sol-gel procesem z tetraisopropoxidu titanu. [59] Podobný postup byl proveden i s nanokrystaly $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. [60] Pro tento typ materiálu lze s úspěchem použít i mikroemulzní metodu. Systém ferofluid (NiFe_2O_4) / dioktylsulfosukcinát sodný (AOT) / isooktan může být prostředím pro srážení TiCl_4 . [61] Metodou sprejové pyrolýzy lze také připravit kompozit $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$. [62]

Tyto všechny metody dávají sice kladné výsledky, nicméně od komerční realizace jsou velmi daleko. V ÚACH AV ČR, v.v.i. je detailně rozpracovaná metoda homogenní hydrolyzy za pomoci močoviny [63,64], která je pro výrobu fotokatalyzátorů na bázi TiO_2 již aktivně využívána v některých komerčních subjektech. [65] Pomocí této metody byly připraveny níže uvedené TiO_2 materiály.

13.1. Syntéza nanokrystalů $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Příprava nanočástic maghemitu vycházela ze srážecích reakcí solí železnatých a železitých v poměru 1:2 jako při precipitaci magnetitu. Jednoduchý příklad syntézy magnetitu je z roztoků FeCl_2 a FeCl_3 vysrážených roztokem amoniaku. [53] Magnetit je ale ve formě ferofluidu nestálý a oxiduje se na maghemit, např. v kyselém vodném roztoku. [14]

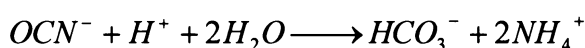
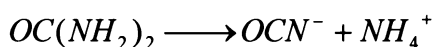
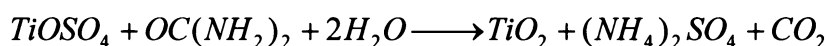
Nanokrystaly magnetitu byli připraveny následujícím postupem. 10,01 g (36 mmol) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 8,08 g (20 mmol) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno v 50 ml destilované vody. Tento roztok byl za silného míchání pomalu přidán k 400 ml bazického roztoku amoniaku. Směs byla míchána 5 hodin a dekantována.

Poté bylo pH adjustováno na 2 (povrch nanokrystalů má kladný zeta potenciál) a přidány 4g citronanu sodného. Směs byla za stálého míchání zahřána na 80°C a ponechána 30 minut. Výsledný produkt byl přečištěn několikanásobnou centrifugací při 9000 otáčkách za minutu.

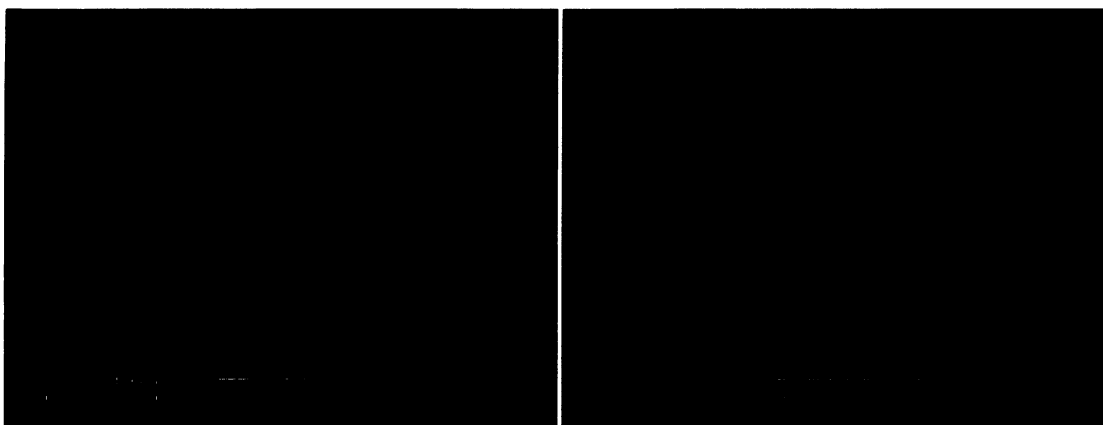
Výsledkem syntézy jsou nanokrystaly magnetitu pokryté kyselinou citrónovou. Ty na vzduchu ve formě ferrofluidu pak v průběhu několika dní oxidují na maghemit.

13.2. Syntéza povrchové vrstvy TiO_2

Metodou heterogenní hydrolyzy za pomoci močoviny byly pokryty nanokrystaly maghemitu vrstvou TiO_2 . V kyselém vodném roztoku síranu titanylu se rozpustí močovina, která se za teploty okolo 90°C rozkládá v kyselém prostředí na amonné kationty a hydrogenuhličitanové anionty. Tím se pH roztoku začne pomalu a rovnoměrně zvyšovat a z roztoku precipitují oxidy, hydroxidy, uhličitany apod. Když je pH okolo 7, reakce se ukončí. Rovnice popisující výše zmíněné procesy pro TiO_2 jsou:



Metoda homogenní hydrolyzy za pomoci močoviny je detailně popsána v lit. [66] Výsledným produktem jsou většinou sférické aglomeráty s průměrem okolo 2 μm , které jsou vytvořeny primárními částicemi s velikostí maximálně 20 nm. Příkladné ilustrace ze skanovacího elektronového mikroskopu jsou pro TiO_2 na obr. 13.1. Důvodem tvorby aglomerátů je dosažení p.z.c. oxidu titaničitého na konci reakce.



Obr. 13.1. Fotokatalitický anatas připravený metodou homogenní hydrolyzy močovinou.[⁶⁷]

Snímek pořízený SEM, měřítko 2 a 1 μm .

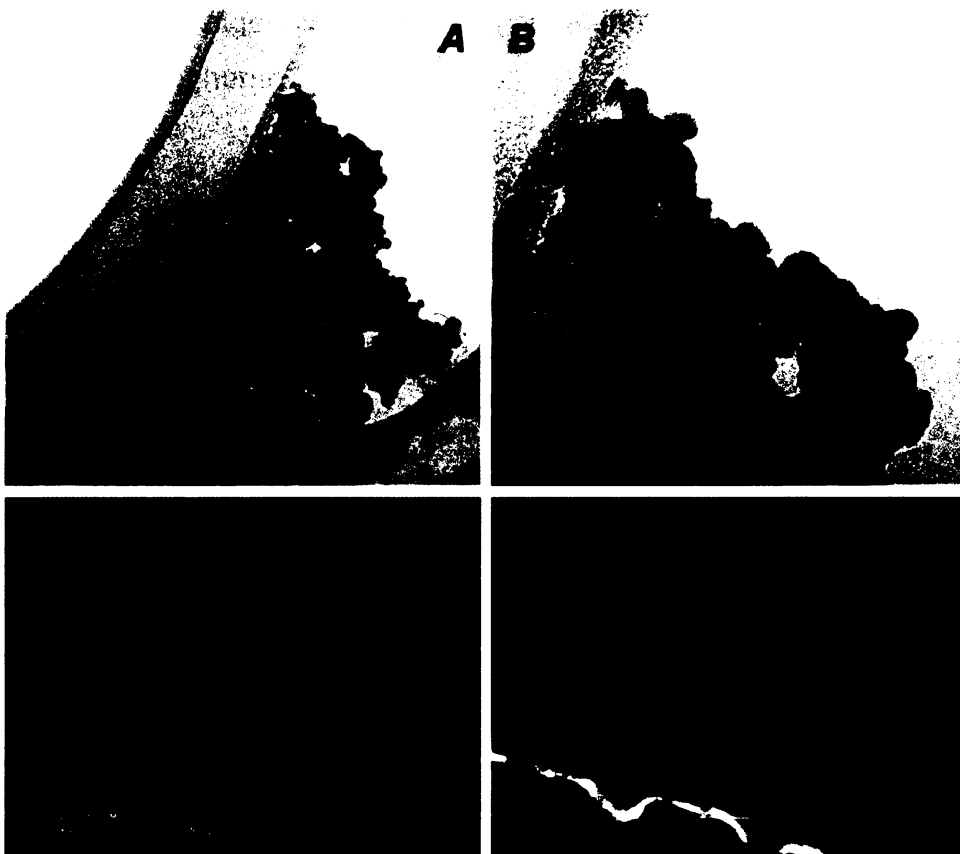
Pokud je nanášena vrstva TiO_2 na krystaly jiného materiálu, reakce je hydrolyzou heterogenní. Pro elektrostatické přitahování čerstvé sraženiny TiO_2 na povrch nanokrystalů oxidu železitého, je nutné mít za podmínek srážení povrchy obou látek opačně nabitě. V tomto případě zeta potenciál oxidu železitého upravuje adsorbovaná kyselina citrónová.

Postup preparace kompozitu byl následující: 1 l destilované vody byl okyselen 4 ml koncentrované H_2SO_4 . V tomto roztoku bylo rozpuštěno 1,0225 g (6,4 mmol) nanokrystalů oxidu železitého a 1,2167g $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (osahující 29 hm. % TiO_2 , což odpovídá 0,3528g, 4,4 mmol). Molární poměr $\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ měl tedy ve výsledku být 0,7:1 a hmotnostní tedy 0,35:1. Poté bylo přidáno 30g (0,5 mol) močoviny, teplota byla nastavena na 90°C a reakce probíhala dokud pH nedosáhlo hodnoty 7. Poté byla směs několikrát dekantována a produkt vysušen při 100°C .

13.3. Výsledky a diskuze

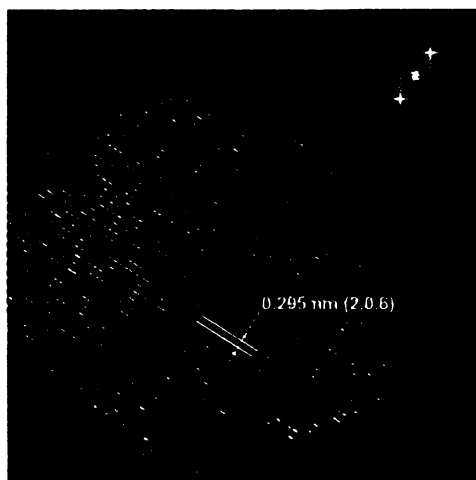
13.3.1. Povrchově modifikované nanokrystaly maghemitu

Výsledkem syntézy jsou nanočástice, které nemají příliš úzkou distribuci velikostí. Tento jev je ale u takto jednoduchých srážecích reakcí celkem běžný. Charakterizace vzorku pomocí elektronové mikroskopie je na obr. 13.2. SEM mikrofotografie (13.2.B,C) poukazují na fakt, že i po vysušení netvoří nanokrystaly větší shluky, což je zřejmě způsobeno kvalitní stabilizací solu pomocí povrchově vázané kyseliny citrónové.



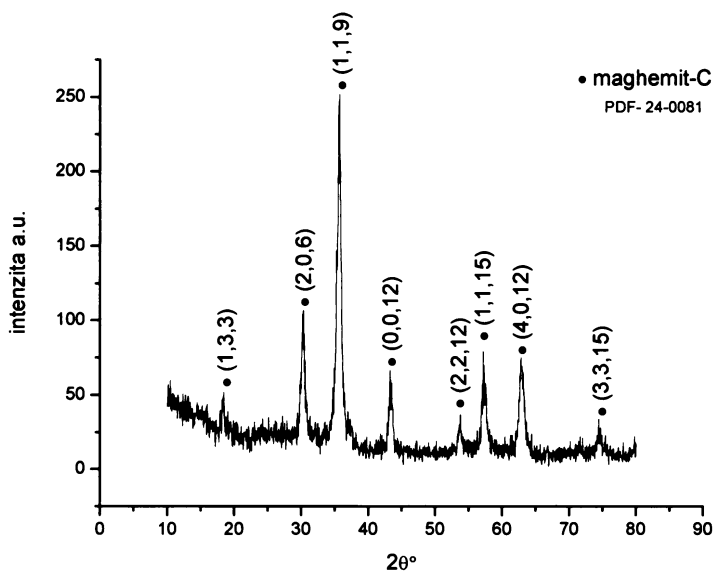
Obr. 13.2. TEM mikrofotografie A),B). Měřítko A) 100 nm, B) 20 nm.
SEM mikrofotografie C), D). Měřítko C) a D) 500 nm

Na obrázku 13.3. je vyobrazen snímek z vysokorozlišovací TEM. V pravém horním rohu je obrazová Fourierova transformace přímé mříže v centrální části nanokrystalu. Pomocí reciproké mříže byla vypočtena mezirovinná vzdálenost a přiřazena osnova rovin - odpovídá 0,295 nm a osnově rovin (2,0,6) maghemitu.



Obr. 13.3. HRTEM snímek vzorku povrchově modifikovaného maghemitu.
Měřítko 2 nm.

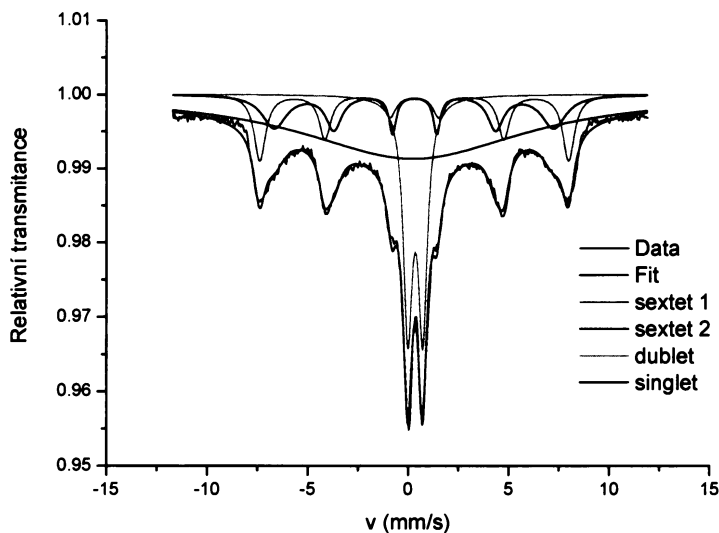
Pomocí práškové rentgenové difrakce byla stanovena struktura materiálu (obr. 13.4.). Jedná se o maghemit C (kubický).



Obr. 13.4. Práškový difraktogram vzorku maghemitu.

Průměrná velikost částic vypočítaná pomocí Scherrerovy rovnice z píku při 30,25° 2θ je ~ 16 nm.

Struktura oxidu železa byla definitivně potvrzena pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Výsledek měření se nachází na obr. 13.5.



Obr. 13.1. Mössbauerovo spektrum nanokystalů maghemitu při 298K.

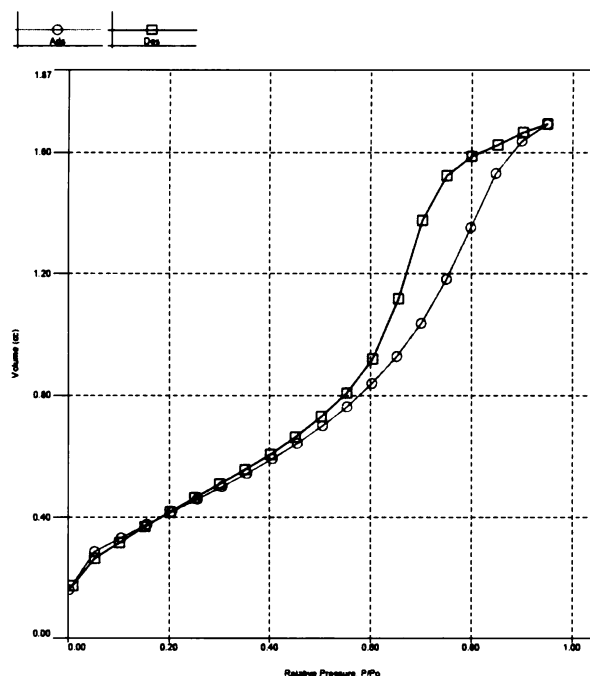
Analýza Mössbauerova spektra je shrnuta do tabulky 13.1.

Tab. 13.1. Rozbor Mössbauerova spektra maghemitu

	Isomerní posun (δ) (mm/s)	Kvadrupólové štěpení (σ) (mm/s)	Hyperjemné pole B_{HF} (T)	Relativní obsah (%)
sextet 1	0,32	-0,004	47,75	12,2
sextet 2	0,33	-0,033	43,27	12,9
dublet	0,38	0,745	-	16,5
singlet	0,28	-	-	58,4

Na první pohled lze říci, že spektrum patří vakantní struktuře. Lze to poznat z nesymetrického tvaru absorpčních píků. Kromě magneticky uspořádané fáze (sextety) obsahuje vzorek zhruba 40% magneticky neuspořádané fáze (dublet) – za dané teploty jsou to částice v superparamagnetickém stavu. Singlet ve spektru je zde považován pouze za zvýšené pozadí.

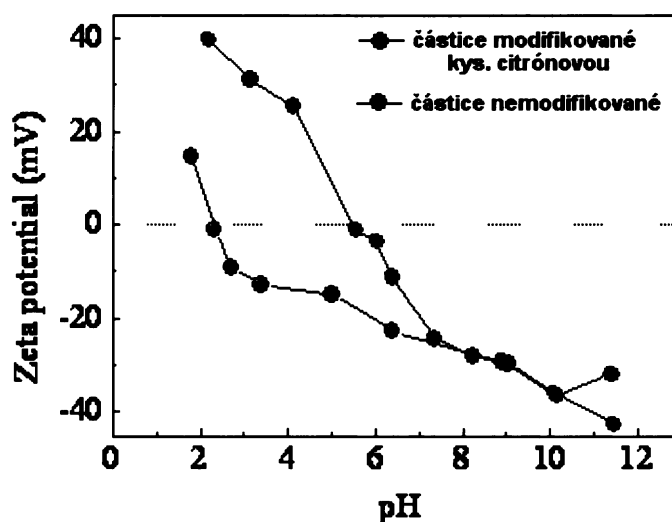
Vzorek byl dále charakterizován pomocí metody BET, hystereze absorpce-desorpce je vyobrazena na obr 13.6. Měrný povrch stanovený metodou BJH-desorpce je 121,9 m²/g. Průměrná velikost krystalitů vypočtená pomocí rovnice 7.5. (použitá hustota maghemitu – 4,9 g/cm³) je ~ 10 nm.



Obr.13.6. Adsorpční a desorpční křivka vzorku maghemitu (při 77K).

Metoda, která potvrzuje přítomnost kyseliny citrónové na povrchu nanokrystalů, je měření závislosti zeta-potenciálu na pH. Křivky pro modifikované a nemodifikované

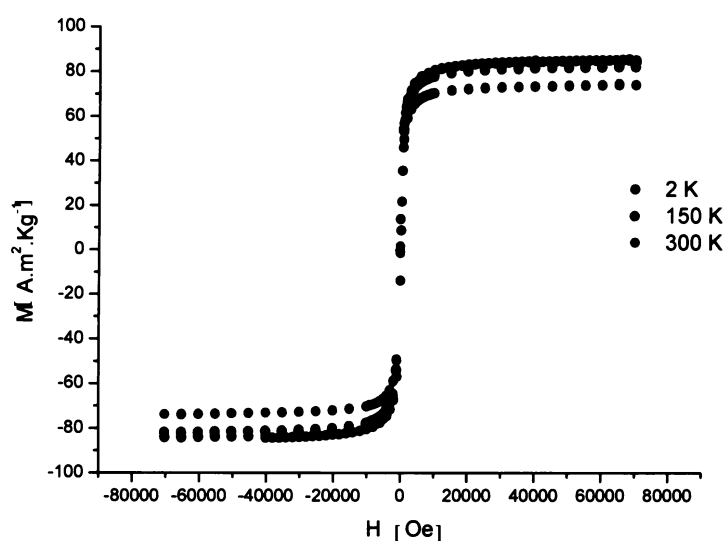
nanokrystaly jsou na obr. 13.7. Povrchově vázaná kyselina posouvá bod p.z.c.



Obr. 13.7. Zeta potenciál modifikovaných a nemodifikovaných krystalů versus pH.

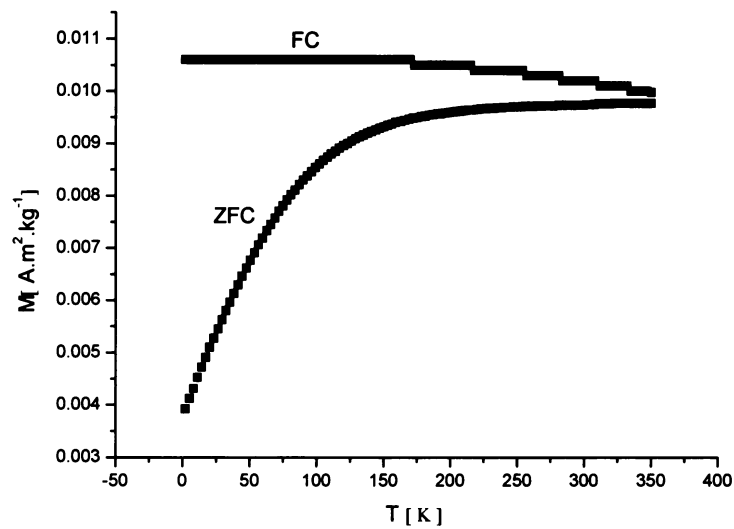
do kyselé oblasti. Lze tedy říci, že krystaly mají od pH ~ 2 záporný povrchový náboj, ten je poté schopný elektrostaticky přitáhnout čerstvou sraženinu oxidu titaničitého, která je v kyselé oblasti kladně nabitá (p.z.c. $\text{TiO}_2 \sim 6$).

Nanokrystaly maghemitu jsou v této práci použité jako magnetické nosiče pro fotoaktivní anatas, byly tedy plně magneticky charakterizovány. Hysterézní křivky měřené při 2, 150 a 300 K jsou vykresleny na obr. 13.8.

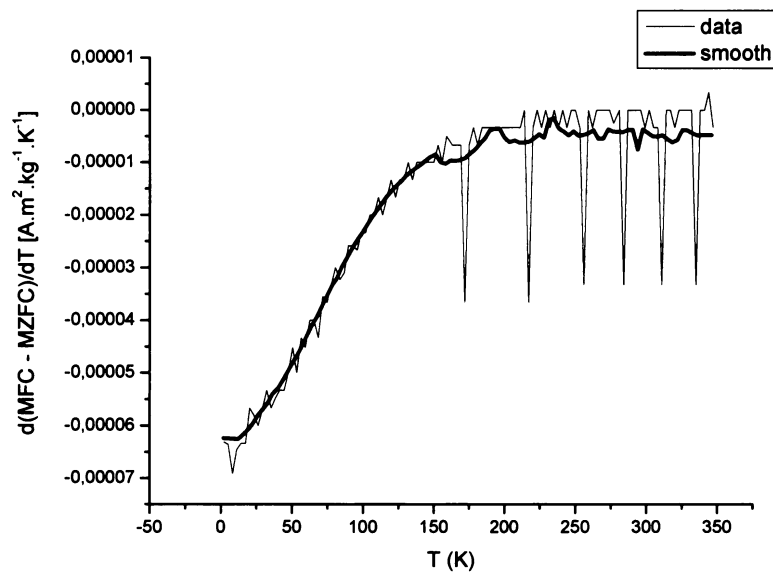


Obr. 13.8. Hysterézní křivka vzorku maghemitu při 300, 100 a 2 K.

Dále byla u vzorku změřena závislost ZFC-FC (obr. 13.9.) a z ní vypočtena distribuce teploty blokace (obr. 13.10.). Vzhledem k velkému rozptylu velikosti částic a mezičásticových interakcí vykazuje teplota blokace také širokou distribuci (bylo použito stejné vyhlazení dat jako u vzorku $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ v kap. 11.3.2.).



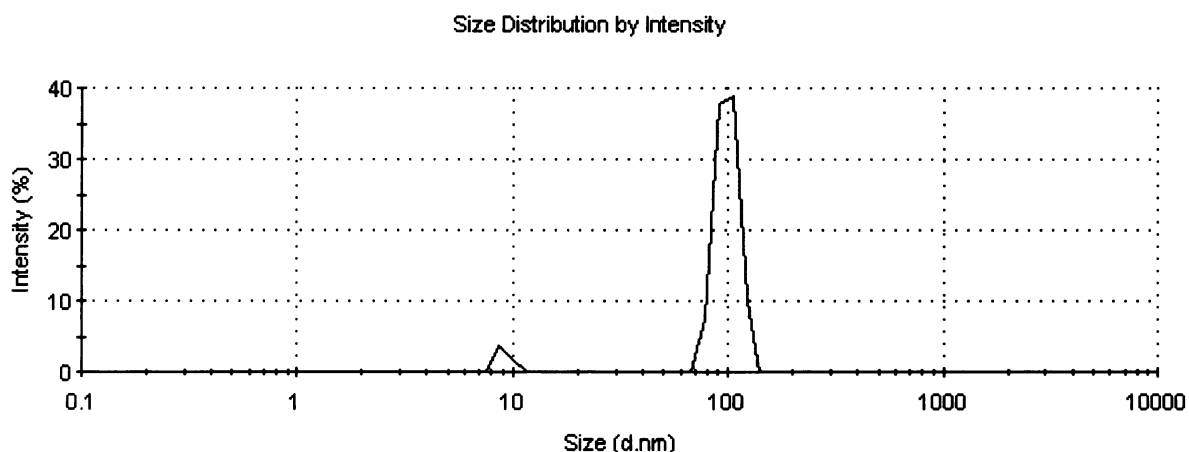
Obr. 13.9. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace vzorku maghemitu.



Obr. 13.10 Distribuce teploty blokace vypočtená z křivek ZFC-FC.

13.3.2. Průběh srážení povrchové vrstvy TiO₂

Syntéza vrstvy oxidu titaničitého byla sledována pomocí metody dynamického rozptylu světla. Hlavním výstupem měření je distribuce hydrodynamického průměru částic. Pokud známe velikost primárních částic z předešlých měření jinými metodami (v tomto případě HRTEM), lze dělat jednoduché závěry o chování systému při srážení ve vodném roztoku. Obrázek 13.11. vyobrazuje distribuci velikosti primárních částic maghemitu. Největší pík náleží hodnotě 99,7 nm a má relativní obsah 94,4%, pak je ve spektru přítomen ještě menší pík při hodnotě 9,2 nm s obsahem 5,6%. Tyto fakta znamenají, že přibližně 95% částic se vyskytují v aglomerátech o hydrodynamickém průměru asi 100 nm a zbylých 5% jsou izolované v roztoku (jejich průměr souhlasí s hodnotou z HRTEM a XRD).

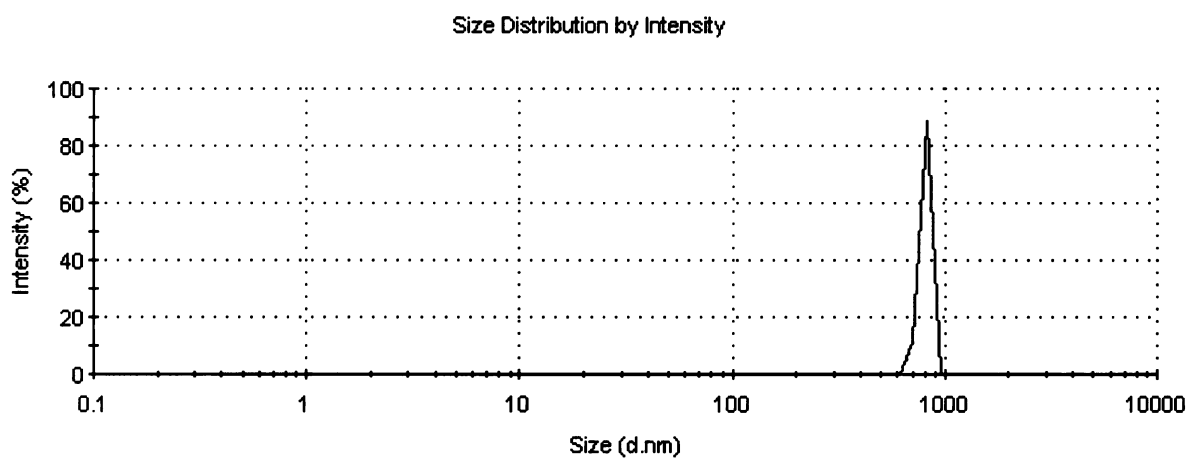


Obr. 13.11. Distribuce hydrodynamického průměru částic metodou DLS.
Vzorek povrchově modifikovaných nanokrystalů maghemitu.

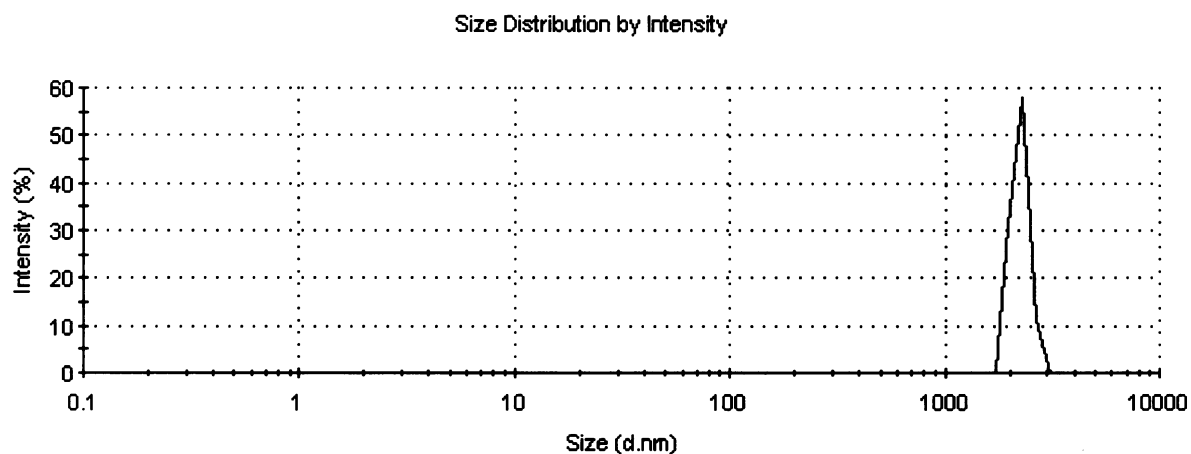
Po dvou hodinách srážení síranu titanylu lze ve spektru (obr. 13.12.) vidět velký posun. Frakce při 100 i 10 nm vymizely a všechny částice jsou v interakci v aglomerátech při 812 nm (pík má obsah 100%). Ke konci syntézy (cca. po pěti hodinách) lze vidět posun ještě k vyšším hodnotám (obr. 13.13.). Tento jev je způsoben pomalým přibližováním pH směsi k p.z.c. bodu oxidu titaničitého a tedy aglomeraci částic do větších shluků. Pík má polohu při 2250 nm a obsah také 100%.

Metoda DLS je sice nepřímým pozorováním chování směsi při reakci, podává ale kvalitativní informace o průběhu reakce. Lze říci, že formace vrstvy probíhá již

v prvních dvou hodinách syntézy. Produkt by měl být lehce filtrovatelný, vzhledem k tvorbě větších aglomerátů ke konci reakce.



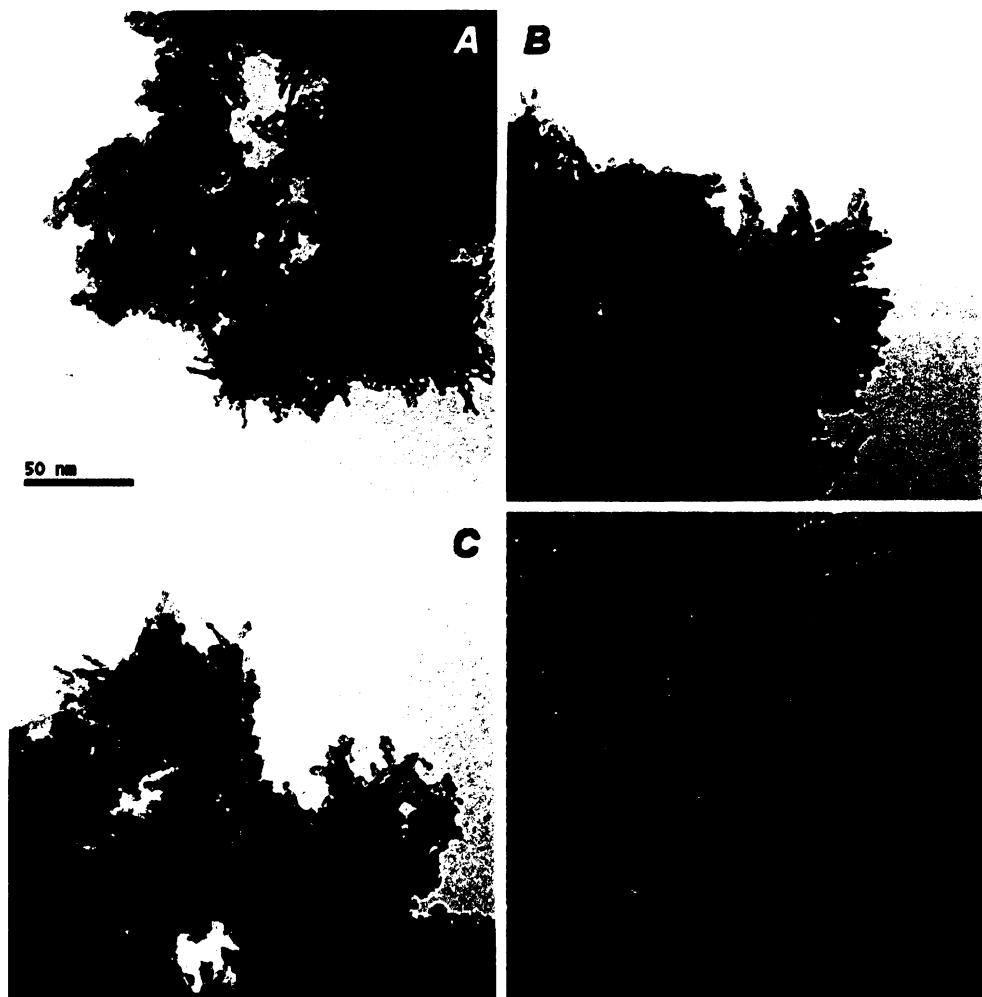
Obr.13.12. Distribuce hydrodynamického průměru částic metodou DLS po dvou hodinách od začátku syntézy.



Obr.13.13. Distribuce hydrodynamického průměru částic metodou DLS ke konci hodiny (cca. po 5 hodinách).

13.3.3. Výsledný nanokompozit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$

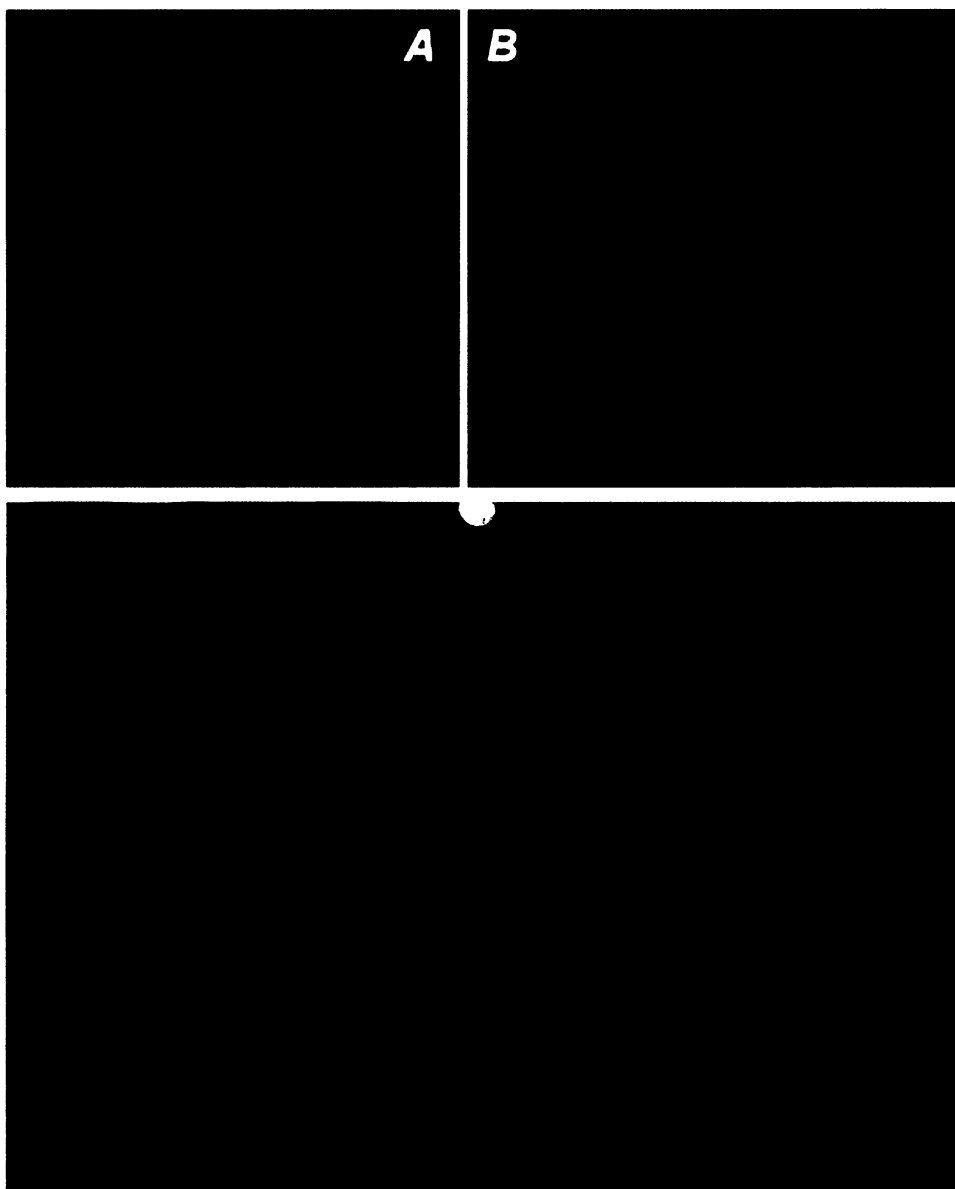
Jednou z nejdůležitějších charakteristik výsledného produktu je jeho morfologie, která opodstatňuje použití syntetické metody, tedy zda sraženina TiO_2 opravdu sedá na modifikovaný povrch maghemitu. Mikrofotografie z HRTEM jsou uvedeny na obr. 13.14.



Obr. 13.14. HRTEM výsledného $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$, měřítka A) 50 nm, B) 20 nm, C) 20 nm, D) 2 nm

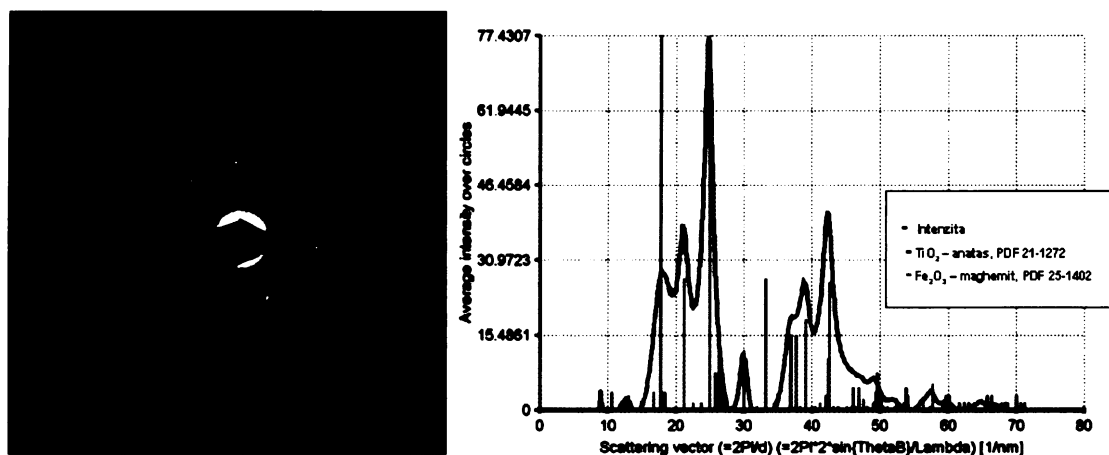
Z HRTEM měření (obr. 13.14.A., B., C.) lze vypožorovat, že nanokrystaly maghemitu (tmavší útvary) jsou obklopeny nepravidelně sraženinou TiO_2 , která má snahu narůstat v útvarech podobným tyčinkám. Obr.13.14.D. potom ilustruje hranice dvou nanokrystalů a plochu jejich srůstu. Rozdíl mezi nanokrystaly oxidů železa a titanu není na těchto fotografiích příliš dobře viditelný. Materiálový kontrast je u elektronové mikroskopie efekt druhého řádu. Tento typ kontrastu závisí u TEM především na

urychlovacím napětí použitých elektronů (zhruba nepřímo úměrně). Pro lepší rozlišení fází kompozitu byl vzorek kromě výše zmíněného 300 keV HRTEMu ještě charakterizován pomocí 80 keV TEMu (obr. 13.15.).



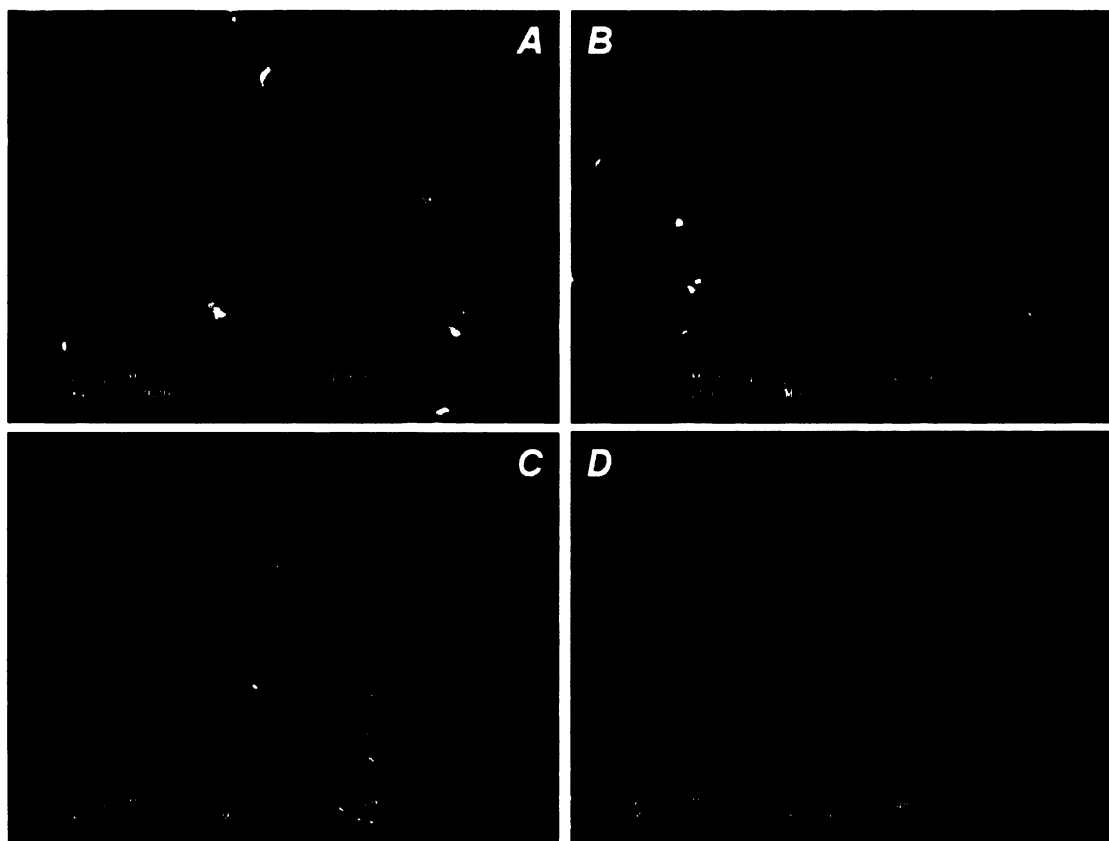
Obr. 13.15. Konvenční TEM mikrofotografie výsledného produktu, měřítko 100 nm.

Fázové složení preparátu bylo ověřeno pomocí elektronové difrakce (obr. 13.16). Výsledný difraktogram byl vyhodnocován automaticky softwarem ProcessDiffraction. Konečný produkt je tedy směs anatasu a maghemitu.

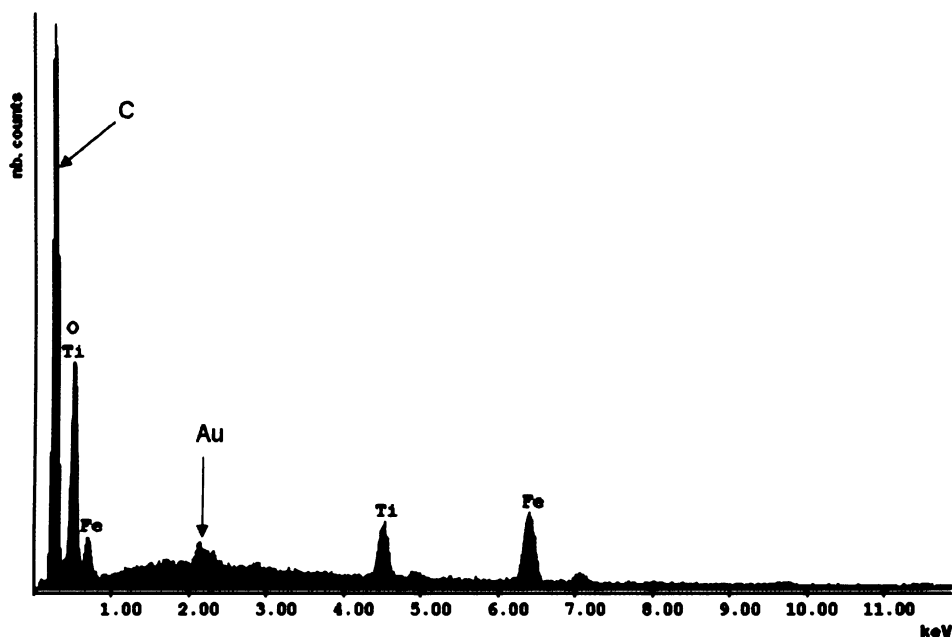


Obr. 13.16. Elektronová difrakce výsledného kompozitu.

Další technikou, která dává užitečné informace o morfologii materiálu, je skanovací elektronová mikroskopie (obr. 13.17.). Lze si povšimnout, že i když je oxid titaničitý na konci reakce právě v bodě p.z.c., je vzorek velmi porézni a netvoří větší aglomeráty. Na dalším obrázku (obr. 13.17.) je uvedeno EDS spektrum, které poukazuje na prvkové složení materiálu. Linie uhlíku ve spektru náleží lepicímu polymeru podložce a linie zlata pokovení vzorku. Modrá linie odpovídá výšce pozadí.



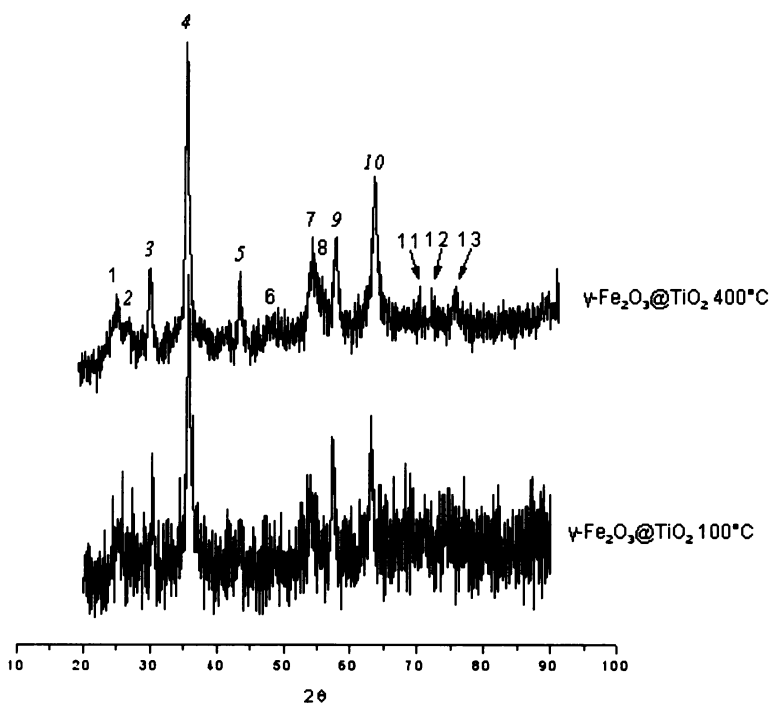
Obr. 13.17. SEM fotografie výsledného $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@TiO}_2$, měřítka A) 500 nm, B) 1 μm , C) 1 μm , D) 2 μm .



Obr. 13.18. EDS spektrum produktu.

Hmotnostní poměr Fe:Ti ve výsledném preparátu byl 2,7 (průměr ze třech měření), což je výsledek menší než byl teoreticky předpovězen při 100% průběhu srážení. Tento výsledek je pravděpodobně způsoben nehomogenitami v rozložení TiO_2 . Elektronová mikroskopie je metoda, která dává informaci o lokálním složení, na přesnější hodnotu by bylo potřeba více měření.

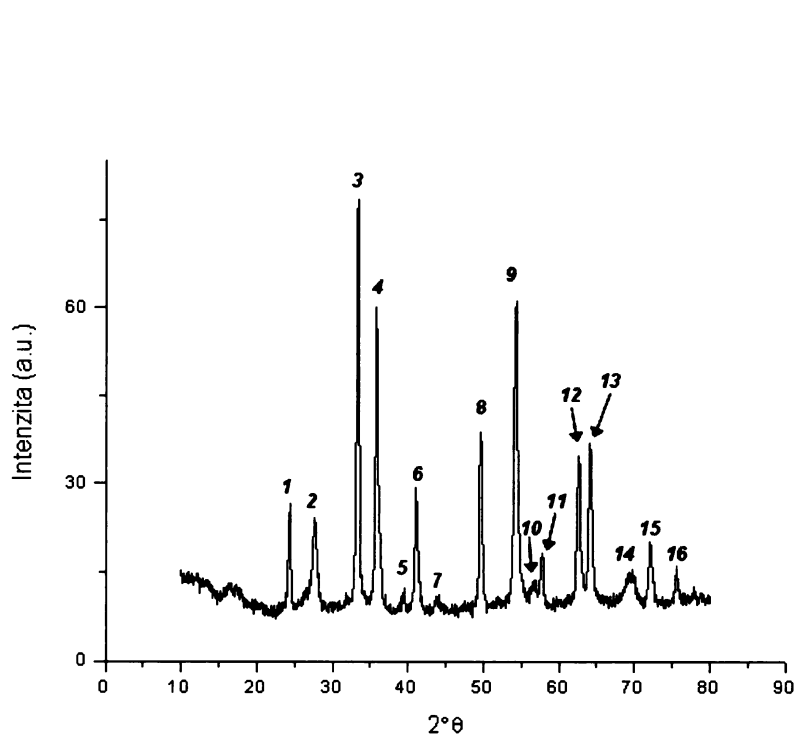
Vzorek byl podroben i následným tepelným úpravám. Základní vorek byl pouze vysušen při 100°C , ten byl poté žihán v peci na 400 a 600°C při kroku zhruba $2^\circ\text{C}/\text{min}$ a na požadované teplotě byl ponechán 30 min. Výsledné fáze lze přesně určit pomocí práškové rentgenové difrakce. Pro vzorky $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ 100°C a 400°C je srovnání na obrázku 13.19. Vzorek sušený pouze na 100°C obsahuje jako hlavní fázi maghemit a poté téměř amorfní anatas, který má v difraktogramu neostré píky. U vzorku žihaného na 400°C je už ananasová fáze lépe krystalicky vyvinuta, přičemž maghemitová fáze zůstává zachována. Dochází k zužování pološířek píků, tedy k růstu krystalitů v pevné fázi. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ žihaný na 600°C už neodpovídá tomuto vzorci, z práškového difraktogramu (obr. 13.20.) vyplývá, že se materiál skládá z hematitu (PDF 240072) a rutilu (PDF 781508). Obě fáze jsou dobře krystalicky vyvinuté. Lze tedy říci, že při 600°C již proběhla fázová přeměna maghemit ► hematit a anatas ► rutil.



TiO₂ – anatas PDF 73-1764
 Fe₂O₃ – maghemit PDF 24-0081

1.	(1,0,1) TiO ₂
2.	(1,1,6) Fe ₂ O ₃
3.	(2,0,6) Fe ₂ O ₃
4.	(1,1,9) Fe ₂ O ₃
5.	(0,0,12) Fe ₂ O ₃
6.	(2,2,0) TiO ₂
7.	(1,0,5) TiO ₂
8.	(2,1,1) TiO ₂
9.	(1,1,15) Fe ₂ O ₃
10.	(4,0,12) TiO ₂
11.	(1,1,6) TiO ₂
12.	(2,2,0) TiO ₂
13.	(2,1,15) TiO ₂ (3,0,1) TiO ₂ (3,3,15) Fe ₂ O ₃

Obr. 13.19. Srovnání práškových difraktogramů vzorků γ -Fe₂O₃@TiO₂ 100°C a 400°C, vpravo je uvedena tabulka s rozбором difrakčních stop.

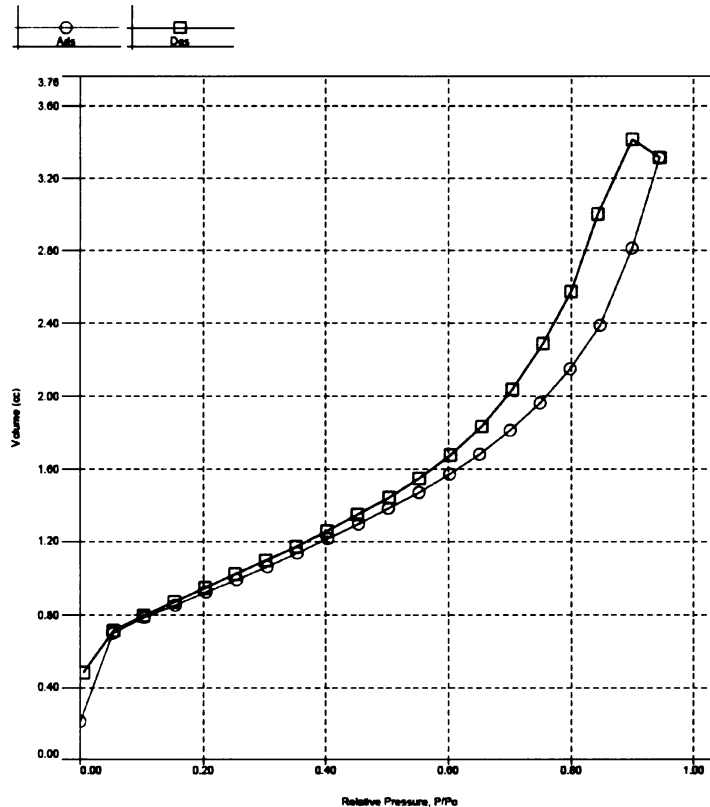


TiO₂ – Rutil PDF 78-1508
 Fe₂O₃ – Hematit PDF 24-0072

1.	(0,1,2) Fe ₂ O ₃
2.	(1,1,0) TiO ₂
3.	(1,0,4) Fe ₂ O ₃
4.	(1,1,0) Fe ₂ O ₃
5.	(2,0,0) TiO ₂
6.	(1,1,3) Fe ₂ O ₃
7.	(2,1,0) TiO ₂
8.	(0,2,4) Fe ₂ O ₃
9.	(1,1,6) Fe ₂ O ₃
10.	(2,2,0) TiO ₂
11.	(1,2,2) a (0,1,8) Fe ₂ O ₃
12.	(2,1,4) Fe ₂ O ₃
13.	(3,0,0) Fe ₂ O ₃
14.	(3,0,1) a (1,1,2) TiO ₂
15.	(1,0,10) Fe ₂ O ₃
16.	(2,0,2) TiO ₂ (2,2,0) Fe ₂ O ₃

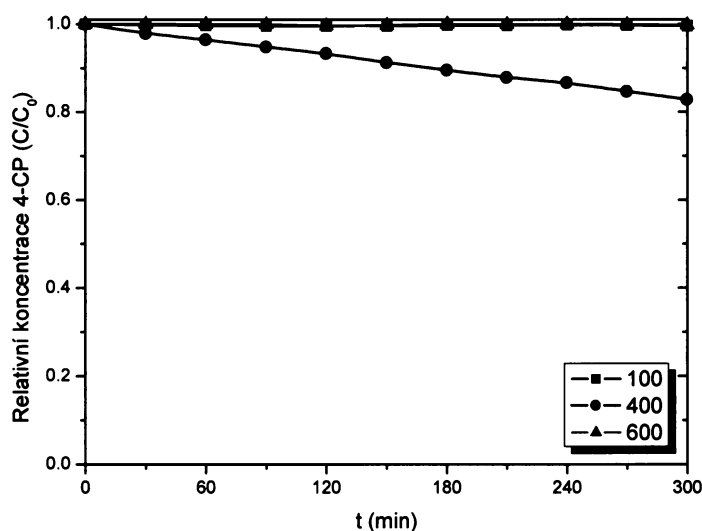
Obr. 13.20. Práškový difraktogram vzorku γ -Fe₂O₃@TiO₂ 600°C, vpravo je uvedena tabulka s rozбором difrakčních stop.

Další měřenou vlastností byl specifický povrch vzorku sušeného na 100°C (obr. 13.21.). Výsledný produkt měl specifický povrch 121,0 m²/g (vypočtený metodou BJH-desorpce).



Obr. 13.21. Adsorpční a desorpční izoterma vzorku $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ 100 °C měřená při 77K.

Poslední a hlavní charakterizací je výsledná fotokatalytická aktivita. Obrázek 13.22. zobrazuje časovou závislost relativní koncentrace 4-chlorfenolu ve vodném roztoku s disperzí prášku fotokatalyzátoru za ozařování UV lampou. Vzorek pouze vysušený na 100°C nevykazuje žádnou fotoaktivitu, tento výsledek je pravděpodobně způsoben amorfni povahou oxidu titaničitého – tzn. nízkou krystalinitou a nedobře vyvinutou pásovou strukturou polovodiče. Vzorek vyžíhaný na 400°C je již aktivní a dokáže za 3 hodiny rozložit téměř 14% organické látky v roztoku. Tento výsledek v porovnání s katalyzátory na bázi čistého TiO_2 (např. Degussa P25) nepatří mezi nejlepší, nicméně vzhledem k obsahu TiO_2 ve směsi jde o výsledek velmi ucházející. Rychlostní konstanta prvního řádu rozkladné reakce 4-chlorfenolu má tedy pro vzorek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ 400 °C hodnotu $(9,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$. Vzorek žíhaný na 600°C neobsahuje již anatas a jeho fotoaktivita byla fázovými přechody a reakcemi utlumena.



Obr. 13.20. Měření fotoaktivity vzorku $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ vyžíhaného na 100, 400 a 600°C

13.4. Závěr

Srážecími reakcemi byly připraveny nanokrystaly oxidu železitého, které byly posléze povrchově modifikovány kyselinou citrónovou. Metodou heterogenní hydrolyzy močovinou byla na tyto částice vysrážena vrstva TiO_2 a připraven tak kompozit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$. Vzorek s prokazatelnou fotoaktivitu byl ten, který byl podroben žíhání na 400°C. Z dosažených výsledků lze usoudit, že pro dosažení cílené fotoaktivity kompozitu je žádoucí – vysoký stupeň krystalinity částic, ale takové teplené úpravy, aby nedošlo k fázovým přechodům, které požadované vlastnosti potlačí.

14. Celkový souhrn a závěr práce

Tato diplomová práce obsahuje prakticky tři nezávislé oddíly zabývající se syntézou a charakterizací nanomateriálů. Spojujícím motivem těchto oddílů je využití magnetických oxidů.

Podařilo se připravit kuličky SiO_2 o průměrné velikosti 11 μm dopované nanokrystaly CoFe_2O_4 o velikosti zhruba 3,5 nm a charakterizovat vlastnosti výsledného preparátu. V průběhu této práce byly také připraveny aglomeráty nanokrystalů CoFe_2O_4 s velikostí okolo 100 nm a silnou magnetickou interakcí mezi částicemi.

Bylo studováno chování mikroemulzního systému při syntéze „core-shell“ nanočástic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Byly stanoveny nejvhodnější podmínky pro přípravu takového materiálu a popsána jeho morfologie.

Pomocí hydrolytických metod byl syntetizován kompozit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ a popsány jeho morfologické a fotokatalytické vlastnosti. Byla ověřena funkčnost metody heterogenního srážení močovinou, kdy jsou přesně definované hodnoty zeta potenciálů jednotlivých látek a pH směsi.

Výsledky této práce byly prezentovány na řadě mezinárodních konferencí zabývajících se danou tematikou:

V. Tyrpekl, J. Plocek, D. Nižňanský, S. Bakardjieva:

Preparation and characterization of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites – Microemulsion Method
4th International Conference on Sol-Gel Materials, Kliczkow Castle, Poland, 2006.

V. Tyrpekl, J. PoltieroVa Vejpravova, D. Nižňanský:

Preparation and magnetic characterization of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ spheres nanocomposites.
International Conference on Nanoscale Magnetism ICNM, Istanbul, Turkey, 2007

V. Sechovský, V. Tyrpekl, J. PoltieroVá Vejpravová, S. Daniš, B. Bittová, D. Nižňanský:

Magnetic properties of $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites designed for photocatalytic applications
IEEE International Magnetism Conference, Madrid, Spain, 2008

V. Tyrpekl, J. Vejpravová, D. Nižňanský, C. Cannas:

Sol-gel Method in Microemulsion for Magnetic Nanocomposite Synthesis
5th International Conference on Sol-Gel Materials, Trzebieiszowice, Poland, 2008

15. Seznam použitých zkratk

λ	vlnová délka
χ, χ_m	magnetická susceptibilita
β_n	rovnovážná konstanta agregace
β	pološířka difrakčních linií
δ	izomerní posun v Mössbauerově spektroskopii
ΔE	energetický rozdíl
μ_B	Bohrův magneton
η	viskozita
<i>a.c.</i>	střídavá susceptibilita
B_{HF}	hyperjemné magnetické štěpení
BET	metoda měření specifického povrchu (vícevrstevná absorpční izoterma)
BSE	zpětně odražené elektrony
C	Curiova konstanta
<i>cmc</i>	kritická micelární koncentrace
CTAB	hexadecyltrimethylammonium bromid
D	translační difúzní koeficient
DLC	dynamický rozptyl světla
e	elektron, elementární náboj
E	energie, energetická hladina
EDX	energeticky dispersní spektrometrie charakteristického záření
F	Faradayova konstanta
FC	teplotní závislost magnetizace v poli
H	vnější magnetické pole
H_C	koercivní pole
HRTEM	vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie
K	přístrojová konstanta u práškové XRD
K_{eff}	konstanta efektivní magnetokystalové anizotropie
MRI	„magnetic resonance imaging“ zobrazování pomocí magnetické rezonance
M	magnetizace
M_r	remanentní magnetizace
M_S	saturovaná magnetizace

<i>n</i>	agregační číslo
<i>p</i>	pravděpodobnost, osa snadné magnetizace
<i>p.z.c.</i>	bod pH s nulovým „zeta“ potenciálem nanokrystalů
<i>R</i>	univerzální plynová konstanta
<i>R_∞</i>	Rydbergova konstanta
<i>RTG</i>	rentgenové záření
<i>SDS</i>	dodecylsulfát sodný
<i>SE</i>	sekundární elektrony
<i>SEM</i>	skanovací (rastrovací) elektronová mikroskopie
<i>T</i>	absolutní teplota
<i>T_B</i>	teplota blokace nanočástic
<i>T_C</i>	Curiova teplota
<i>TEOS</i>	tetraethoxysilan
<i>TEM</i>	transmisní elektronová mikroskopie
<i>T_f</i>	teplota blokace určená z měření a.c. susceptibility při frekvenci pole <i>f</i>
<i>TMOS</i>	tetramethoxysilan
<i>V</i>	objem
<i>XRD</i>	difrakce rentgenového záření
<i>ZFC</i>	teplotní závislost magnetizace při nulovém poli

16. Použitá literatura

1. P. Strathern: **Mendeleyev's Dream**, 38, Hamish Hamilton Ltd, 2001
2. www.nano.gov, 2. 1. 2008
3. B. Bharat a kol.: **Handbook of Nanotechnology**, 2nd rev., Springer, 2007
4. Guozhong Cao: **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications**, Imperial College Press, London, 2004
5. Geoffrey A. Ozin, André C. Arsenault: **Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials**, Springer Verlag, 2005
6. P. Klusoň a kol.: Chemické Listy 101, 262-272, 2007
7. J. Šesták, Z. Strnad, A. Tříška a kolektiv: **Speciální technologie a materiály**, Academia, Praha, 1993
8. X. Wang a kol.: Nature, Vol. 437, 121-124, 2005
9. P. Tartaj: Current Nanoscience 2, 43-53, 2006
10. E. Zchech, P. Huebler (AMD, Inc.): Sborník k 4th International Conference on Sol-Gel Materials, Kliczków, Polsko, 2006
11. A. Fujishima, K. Honda, Nature 37, 238, 1972
12. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe: **TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications**, BKC, Inc., Tokyo, 1999
13. F. Grasset a kol.: Langmuir 18 (21), 8209-8216, 2002
14. F. Grasset a kol.: European Cells and Materials Vol. 3. Suppl. 2, 110-113, 2002
15. F. Grasset a kol.: Journal of Colloid and Interface Science 299, 726-732, 2006
16. J. Šternberk: **Magnetické vlastnosti pevných látek**, ČVUT FJFI, Skripta, přepis 2004
17. Vejpravová a kol.: WDS'05 Proceedings of Contributed Papers, Part III, 518-523, 2005
18. C. Kittel : Physical Review 70, 965, 1946
19. A. Brezová a kol.: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem. 109, 177, 1997
20. S. Bakardjieva a kol.: Microscopy and microanalysis 10 (Suppl. 2), 2004
21. V. Štengl a kol.: Applied Catalysis B: Environmental 63, 20-30, 2005
22. Y. Zhai a kol.: Materials letters 61, 1863-1866, 2007
23. J. Lukáč a kol.: Applied Catalysis B: Environmental 74, 83-91, 2007
24. V. Štengl a kol.: Chemické Listy 97, 45-48, 2003

25. V. Štengl a kol.: *Materials Chemistry and Physics* 105 (1), 38-46, 2007
26. V. Štengl a kol.: *Microporous and Mesoporous Materials* 91, 1-6, 2006
27. Guozhong Cao: *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press, London, 32-50, 2004
28. M. Bourrel: **Microemulsions and related systems**, Marcel Dekker, INC, 1988
29. I. Kraus: **Struktura a vlastnosti krystalů**, Academia, Praha, 186-187, 1993
30. Mezinárodní krystalografické tabulky (software „Find It“)
31. M. Zukalová a kol.: *Progress in Solid State Chemistry* Vol.33, 253-261, 2005
32. M. Ebelmen: *C. R. Academic Science* 25, 854, 1847
33. T. Graham: *Journal of Chemical Society* 17, 318, 1864
34. H. Dilisch: *Journal of Non-Crystalline Solids* 73, 599-612, 1985
35. H. Dilisch, P. Hinz: *Journal of Non-Crystalline Solids* 48, 11-16, 1982
36. C. J. Brinker, G. W. Scherer: *Journal of Non-Crystalline Solids* 70, 301-322, 1985
37. E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie: *Journal of Non-Crystalline Solids* 87, 185 -198, 1986
38. K. C. Chen, T. Tsuchiya, J.D. Mackenzie : *Journal of Non-Crystalline Solids* 81, 227-237, 1986
39. I. Artaki, T. W. Zerda, J. Jonas: *Journal of Non-Crystalline Solids* 81, 381-395, 1986
40. A. Hutlová: Preparation of magnetic nanocomposites spinel/SiO₂ and garnet/SiO₂ by sol-gel method and their characterization – doktorská disertační práce, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 2003
41. <http://www.icmm.csic.es/gsc/sol.htm>, 21. 1. 2008
42. I. Lisiecki a M. P. Pileni: *Langmuir* 19, 9486-9489, 2003
43. Wuyou Fu: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 289, 47-52, 2006
44. P. Tartaj a kol.: *Angewandte Chemie Int. Ed.* 43, 6304-6307, 2004
45. B. Borak a kol.: *Materials Science-Poland* Vol. 25, No. 1, 2007
46. T. Tago a kol.: *Journal of American Ceramic Society* 85 [9], 2188-94, 2002
47. M. Noumen, M. P. Pileni: *Journal of Physical Chemistry* 100, 1867-1873, 1996
48. M. P. Pileni a kol.: *Langmuir* 13, 3927 - 3933, 1997
49. J-P. Jolivet a kol.: *Chimie* 5, 1-6, 2002

50. A. Ardu: Micelle come nanoreattori per la sintesi CoFe_2O_4 , Università degli Studi di Cagliari, Itálie, 2006
51. G. A. Held a kol.: Nanoletters Vol. 3., No. 11., 1489-93, 2003
52. S. Moritake a kol.: Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 7, 937-944, 2007
53. R. Massart : IEEE Transactions on Magnetics Vol. Mag 17, No. 2., 1247-48, 1981
54. E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie: Journal of Non-Crystalline Solids 87, 185-198, 1986
55. H. Gu a kol.: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 311, 125-130, 2007
56. T. Hyeon a kol.: Journal of Americal Chemical Society 128, 688-689, 2006
57. M. Zhang a kol.: Nanotechnology 19, 085601, 2008
58. W. Su a kol.: Journal of Alloys and Compounds 415, 257-260, 2006
59. H. Yang a kol.: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 289, 47-52, 2006
60. H. Yang a kol.: Materials Letters 60, 2723-2727, 2006
61. R. D. K. Misra a kol.: Materials Science and Engineering C 27, 540-545, 2007
62. S. B. Park a kol.: Materials Chemistry and Physics 86, 375-381, 2004
63. J. Šubrt a kol.: Powder Technology 169, 33-40, 2006
64. V. Štengl a kol.: Chemické Listy 101, 1045-1050, 2007
65. Rokospol a.s., Biskupice u Luhačovic
66. V. Štengl: Disertační práce, Katedra Anorganické technologie, Fakulta Chemické Technologie, Univerzita Pardubice, 2004
67. S dovolením Dr.V. Štengla, ÚACH AV ČR, v.v.i.