

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky/Společná laboratoř optiky



Diplomová práce

Magnetická separace železo obsahujících nanomateriálů

Vedoucí práce : Doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.

Studijní Obor: Nanotechnologie

Olomouc, 2011

Vypracoval: Bc. Michal Sigmund

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora: Bc. Michal Sigmund

Název práce: Magnetická separace železo obsahujících nanomateriálů

Typ práce: magisterská

Pracoviště: Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů

Vedoucí práce: Doc.RNDr. Libor Machala, Ph.D.

Rok obhajoby práce: 2011

Počet stran: 63

Počet příloh: 0

Jazyk: Český

Abstrakt: Tato práce se zabývá možnostmi aplikace magnetické separace na železo obsahující materiály (či jejich směsi) nanočásticového charakteru. Princip činnosti je založen na koloidní suspenzi částic přečerpávanou separátorem, přičemž dochází k záchytu magnetických částic na magnetickém prvku. První popsaná aplikace se zabývala separací magnetických částic z uměle vytvořených směsí. V navazující fázi řešení problematiky byla testována magnetická separace na směsích vzniklých tepelným rozkladem prekurzorů v pevné fázi $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ nebo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, které byly následně vystaveny dlouhodobému mletí.

Poslední aplikací byla separace magnetických částic Fe_3O_4 podle velikosti, kde byla snaha zbavit vzorek velkých aglomerátů s použitím viskózních kapalin. K monitorování průběhu magnetických separací byla použita metoda zvaná OKHS,

neboli optická kontrola hustoty suspenze. Tato metoda snímala hustotu suspenze v závislosti na čase, což umožňovalo snadněji vyhodnotit průběh separačního procesu.

Klíčová slova: magnetická separace, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , OKHS, Labview, tepelný rozklad, dlouhodobé mletí

Bibliographical identification

Author's first name and surname: Bc. Michal Sigmund

Title: Magnetic separation of ferriferous nanomaterials

Type of thesis: master

Department: Regional Centre of Advanced Technologies and Materials

Supervisor: Doc.RNDr. Libor Machala, Ph.D.

Year of presentation: 2011

Number of pages: 63

Number of appendices: 0

Language: Czech

Abstract: This work is devoted to a possible application of magnetic separation on iron containing nanopowders (or their mixtures). The principle of the separator is based on colloidal suspension repumping by the separator, where magnetic particles are captured in the space where a magnet of the separator is present. The first described application of the separator concerned a separation of magnetic particles from artificially made mixtures. Subsequently, magnetic separator was tested on mixtures prepared by thermal decomposition of $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ or $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, which were further exposed to long-term milling.

The last application was a separation of Fe_3O_4 magnetic particles by their size, where the main aim was to remove big agglomerates from the sample by using of viscous liquids. To monitor the process of magnetic separation, so called OKHS method for optical checking of suspension density has been applied. This method was able to

measure density of the suspension during the separation experiment, which enables to easily evaluate the process of separation.

Keywords: magnetic separation, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , OKHS, pyrolysis, long-term milling

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením Doc. RNDr. Libora Machaly, Ph.D a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci.....

.....

podpis

Poděkování

Rád bych zde poděkoval vedoucímu mé diplomové práce, Doc. Liboru Machalovi Ph.D., za jeho odborné vedení a pomoc při řešení problémů spojených s touto diplomovou prací. Stejně tak bych chtěl poděkovat ostatním zaměstnancům CVN za rady, které vedly k dokončení této práce.

Obsah

Úvod	9
1. Současný stav problematiky	10
1.1. Konstrukce magnetického separátoru	10
1.1.1. Rezervoár na suspenzi	12
1.1.2. Magnetický prvek	12
1.1.3. Čerpadlo suspenze	14
1.2. Prostředí separace	14
2. Vlastnosti a příprava použitých materiálů	15
2.1. α -Fe ₂ O ₃ (Hematit)	15
2.2. Fe ₃ O ₄ (Magnetit)	16
2.3. β -Fe ₂ O ₃	18
2.4. γ -Fe ₂ O ₃ (Maghemit)	19
2.5. Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ (Berlínská modř)	21
2.6. Metoda přípravy smícháním materiálů do tekuté suspenze	21
2.7. Metoda přípravy tepelným rozkladem prekurzoru v pevné fázi	22
2.7.1. Tepelný rozklad Berlínské modři	22
2.7.2. Tepelný rozklad Štavelanu železnatého	24
3. Vyhodnocovací a měřicí metody	26
3.1. Optická kontrola hustoty suspenze	27
3.1.1. Zdroj svazku světla OKHS	30
3.1.2. Detektor svazku světla OKHS	30
3.1.3. Zpracování dat	31
3.1.4. Měřicí program pro OKHS	31
Programovací prostředí Labview	32
Blokové schéma	32
3.2. Mössbauerova spektroskopie	36
3.3. Elektronová mikroskopie	36
3.4. Metoda dynamického rozptylu světla	38
3.5. Metoda vyhodnocení úspěšnosti separace	38

4.	Výsledky aplikace Magnetické separace	39
4.1.	Separace částic z uměle vytvořených směsí	39
4.1.1.	<i>Experiment č. 1 (SM11)</i>	40
4.1.2.	<i>Experiment č. 2 (SM12)</i>	41
4.2.	Separace magnetických částic ze směsí vzniklých tepelným rozkladem prekurzoru v pevné fázi.	44
4.2.1.	<i>Experiment č. 1 (SM13a)</i>	45
4.2.2.	<i>Experiment č. 2 (SM13b)</i>	48
4.2.3.	<i>Experiment č. 3 (SM14a)</i>	50
4.2.4.	<i>Experiment č. 4 (SM16)</i>	52
4.2.5.	<i>Experiment č. 5 (SM18)</i>	54
4.3.	Magnetická separace podle velikosti částic	56
4.3.1.	<i>Experiment č. 1</i>	57
4.3.2.	<i>Experiment č. 2</i>	59
4.3.3.	<i>Experiment č. 3</i>	62
	Závěr	10

ÚVOD

Tato diplomová práce je faktickým navázáním na mou bakalářskou práci [1]. V ní jsem se věnoval magnetické separaci uměle připravených směsí, které vznikly smícháním homogenních materiálů o stejné počáteční hmotnosti. Jako magnetický materiál byl v těchto směsích zastoupen magnetit (Fe_3O_4) a jako materiál s menším magnetickým momentem byl použit hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Z takovéto směsi byla po přidání určitého množství vody vytvořena suspenze, která byla poté podrobena separačnímu procesu. Jednalo se o materiály, které vznikly odděleně, a tudíž u nich nedocházelo k aglomeraci částic, jako například v případě směsí vzniklých tepelnými rozklady, kterými jsem se mimo jiné zabýval v mé diplomové práci. To se při snahách o separování jednotlivých železo obsahujících materiálů ukázalo jako zásadní. Výstupem z této bakalářské práce byl jednak samotný magnetický separátor a poté experimentální výsledky separací, kdy se podařilo poměrně účinně oddělit materiály s odlišnými magnetickými vlastnostmi.

Tato diplomové práce je zaměřena na samotný separační proces a na jeho následné aplikace, zejména pro separace magnetických nanomateriálů. Tedy na jeho průběh a na pochopení parametrů, které jeho účinnost nejvíce ovlivňovaly. Toho bylo docíleno použitím tzv. optické kontroly hustoty suspenze (dále OKHS). Ta spočívala v měření hustoty suspenze v závislosti na čase.

První aplikací, kterou jsem se zabýval, byla separace magnetických částic vzniklých smícháním železo obsahujících materiálů s odlišnými magnetickými vlastnostmi. Z naměřených výsledků byla poté vypočítána úspěšnost magnetické separace a tyto hodnoty porovnány. Další z aplikací magnetické separace, kterou jsem se v této práci zabýval, byla separace částic ze směsí připravených jiným způsobem než jen pouhým smícháním. Konkrétně se jednalo o tepelné rozklady prekurzorů, jejímž výsledkem byla směs různých železo obsahujících materiálů, většinou polymorfů Fe_2O_3 . Nevýhodou tohoto způsobu přípravy se ukázala vysoká aglomerace a sintrace částic důsledkem působení vysoké teploty. Poslední aplikací, kterou jsem se zabýval, byla možnost magnetické separace částic podle jejich velikosti. Tedy odstranění větších částic (případně jejich aglomerátů) ze suspenze.

V počátečních fázích řešení diplomové práce bylo pro účely testování nových komponent separátoru využito směsí, jejichž složení bylo shodné se směsmi z bakalářské práce. To z toho důvodu, aby bylo možné porovnat výsledky minulé a současné a dojít k závěru, zda provedené změny měly pozitivní účinek na zlepšení dosahovaných výsledků. Tyto směsi, pro svou jednoduchost na přípravu, byly také vhodné při testování OKHS, kdy se zkoumal průběh separací. Jako základ přístrojového vybavení byl využit separátor z mé bakalářské práce, který byl upraven pro potřeby experimentů na pokročilých směsích. Dále bylo použito přístrojové vybavení nezbytné pro provoz magnetického separátoru a přidružené OKHS.

Výstupem této práce jsou tedy možné aplikace a poznatky z magnetické separace materiálů ze suspenzí nanočásticového charakteru, a to z hlediska účinnosti při různých typech magnetismů a rozdílných metodách přípravy separačních směsí. Tato práce byla začleněna do studentského grantového programu IGA PrF_2010_010 („Nové analytické přístupy ke studiu nanomateriálu“).

1. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

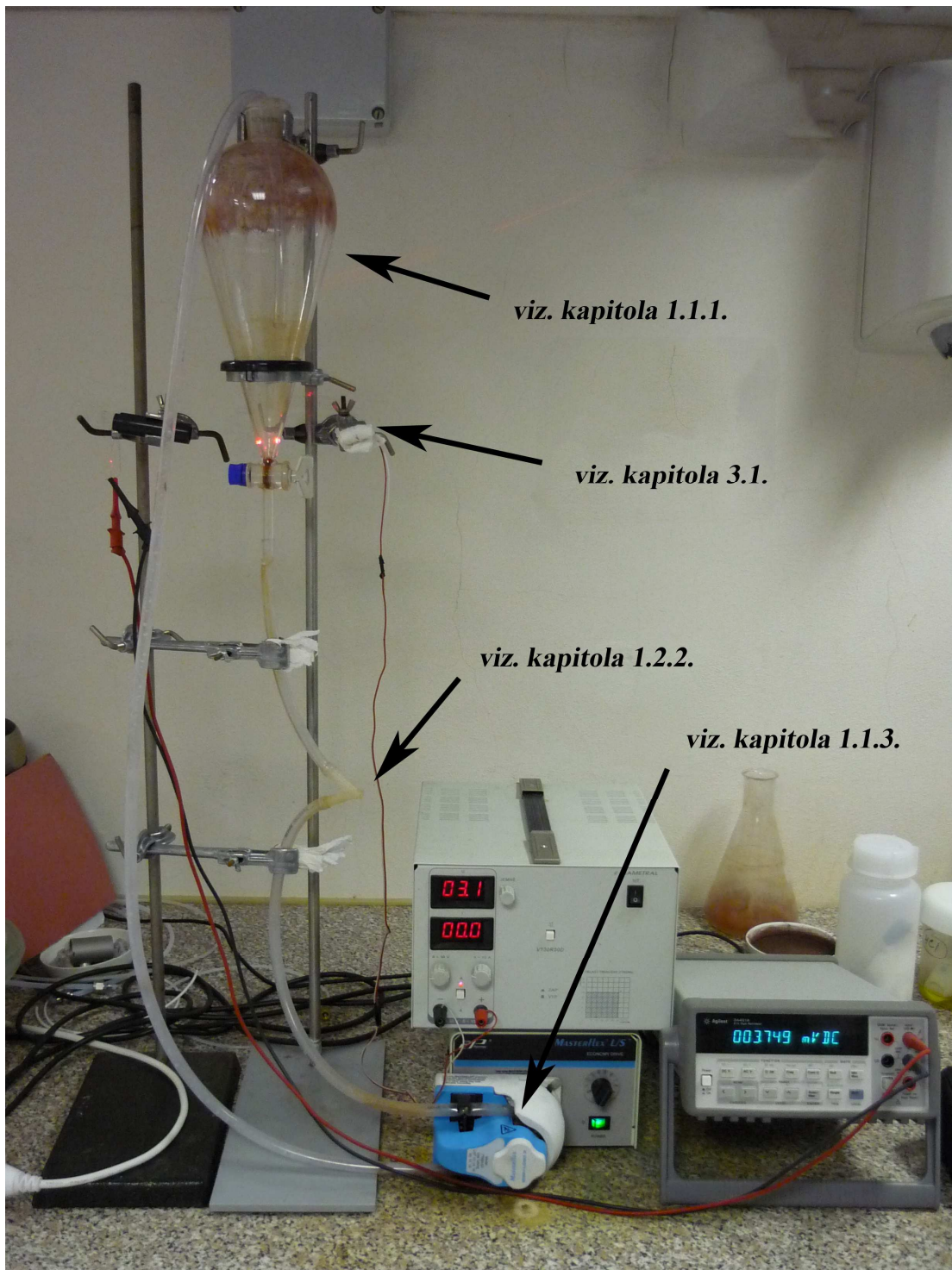
Magnetická separace má v současné době široké použití v mnoha oblastech lidské činnosti. Často se ukazuje, že tam, kde je potřeba odstranit velké množství magnetických nanočástic, již použití statické metody, tedy přiblížením magnetického materiálu ke kádince se suspenzí částic, nestačí. V takovýchto případech, kdy částice mnohdy přechází do superparamagnetického stavu, je potřeba k jejich separaci použít velice silných magnetických polí. Magnetické nanočástice jsou rozmíchány do koloidní suspenze a průběžným systémem přečerpávány přes magnetické prvky, jejichž technické řešení a intenzita magnetického pole se liší [2].

V této diplomové práci byla intenzita magnetického pole nahrazena opakovanou separací a přímou interakcí částic s magnetem. Tohoto způsobu separace se například využívá v medicíně k separaci buněk, na nichž jsou navázány magnetické nanočástice [3]. Vzhledem k jejich velikosti, reaktivnosti a plochy povrchu nacházejí v medicíně a biologii velkého uplatnění. Další významnou aplikací magnetické separace je čištění vody pomocí vysoce gradientních magnetických polí, tedy v oblasti ekologie. Příkladem mohou být speciální nanočástice, povrchově upravené pomocí polymeru. Ty jsou poté umístěny do vody, kde na sebe naváží rozpuštěné organické kontaminanty. Při úpravě částic fosfolipidy lze zase selektivně separovat bílkoviny [4]. V oblasti magnetické separace železo obsahujících nanomateriálů kopírují možné aplikace rozvoj v jednotlivých odvětvích. Nejčastěji jde buď o získání nanočástic navázaných na látkách, případně získávání magnetických nanočástic jako cílový nebo odpadní produkt.

1.1. Konstrukce magnetického separátoru

Konstrukčně není navržený magnetický separátor nijak složité zařízení. Je složeno z několika částí, které jsou spojeny silikonovou hadicí. Nevychází z žádného běžného typu, nicméně nejblíže má k trubkovému separátoru. Jako celek je tvořen několika částmi (*obr. 1*). Během provedených experimentů byly v jeho konstrukci prováděny změny, jejichž účelem bylo dosažení lepších výsledků. Dalším cílem bylo přizpůsobení parametrů separátoru pro nanočásticové suspenze studované v rámci této diplomové práce. V seznamu částí nejsou zahrnuty nástroje potřebné k přípravě, či

úpravě vlastností separačních směsí. Určení zásadního prvku v konstrukci magnetického separátoru není snadné. Spíše je důležité nastavení parametrů separátoru v závislosti na testovaných materiálech, tedy jejich charakteru, velikosti částic, jejich provázanosti, hmotnosti vzorku, magnetických vlastností a zastoupení magnetických materiálů ve směsi.



(Obr. 1) Magnetický separátor

1.1.1. Rezervoár na suspenzi

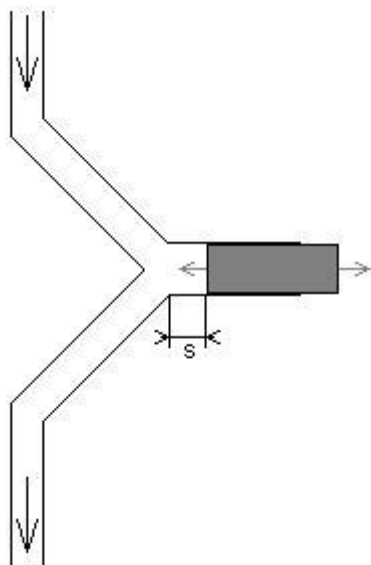
Jedná se o skleněnou nádobu sloužící k uchování separační suspenze. Na začátku experimentu dojde k nalití suspenze do rezervoáru a poté pomocí čerpadla dochází k přečerpávání separátorem. Po průchodu separátorem se suspenze vrací zpět do rezervoáru a tento cyklus se opakuje. Objem použitého rezervoáru je 1 litr.

1.1.2. Magnetický prvek

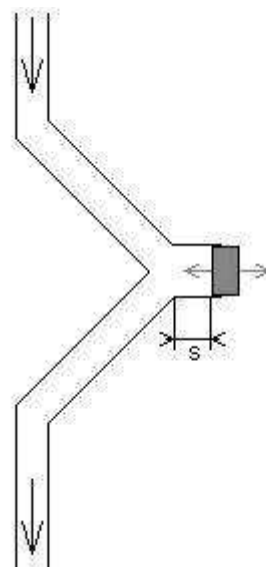
V rámci této diplomové práce byly magnetické prvky použity dva. V úvodních fázích experimentů byl použit neodymový magnet o magnetické indukci $B = 360$ mT. Vzhledem k tomu, že tento magnet nešlo k magnetické separaci použít přímo, byl k magnetickému separátoru připojen pomocí tzv. „magnetického jádra“. Toto jádro bylo vyrobeno z klasického šroubu (paramagnetikum), jehož velikost byla upravena na průměr použitého Y-členu (8 mm). Z jedné strany bylo tedy toto jádro vloženo do Y-členu a z druhé strany přichyceno k magnetickému prvku. Tento systém měl výhodu v tom, že po odstranění magnetického prvku již toto jádro nemělo magnetický účinek. Odseparovaný materiál tedy bylo možno lehce extrahovat. Dalším parametrem, který bylo možné podle potřeby měnit, byla velikost prostoru pro odseparovaný materiál. Již v dřívějších experimentech se ukázalo, že tento parametr má na účinnost separace velký vliv [1]. Tento parametr je dán vzdáleností magnetického jádra od protékající suspenze. Značí se (s) a udává se v mm (*obr. 2*).

V dalších etapách práce byl tento magnetický prvek nahrazen menším magnetem s povrchovou hodnotou magnetické indukce $B = 300$ mT. Rozměr magnetu byl zvolen v souladu s velikostí Y-členu (výška 8 mm). Délka Y-členu byla upravena na menší rozměr (délkový rozměr magnetu byl 6 mm). Na rozdíl od předchozího magnetu zde již docházelo k přímé interakci mezi magnetickým prvkem a materiálem. Nevýhodou tohoto řešení je, že extrakce izolovaného materiálu je složitější. Interakce odseparovaného materiálu s magnetickým prvkem totiž trvala. Vyřešit tento problém lze buď mechanicky, tedy tento materiál oddělit od magnetu např. pomocí kopistu, nebo případně tento materiál smýt do kádinky a poté nechat kapalnou složku vypařit.

Vzhledem k malým rozměrům magnetu (*obr. 3*) zde nebyla prakticky žádná možnost regulovat prostor pro izolovaný materiál. Nicméně velikost Y-členu byla upravena tak, aby prostor pro odseparovaný materiál byl shodný s velikostí prostoru při použití předchozího magnetu, kdy bylo dosaženo nejlepších výsledků separace.



(*Obr. 2*) Použití magnetického jádra



(*Obr. 3*) Použití magnetu

1.1.3. Čerpadlo suspenze

Čerpadlo připojené k magnetickému separátoru je peristaltického typu, tedy suspenze se separátorem přečerpává po dávkách. Frekvenci dávkování lze plynule měnit pomocí potenciometru, a to od 0,06 do 2,3 litr/s. Důsledkem rychlejšího přečerpávání je, že magnetický materiál má méně času na přichycení k magnetickému prvku.

Při nastavení rychlosti dávkování je tedy třeba zohlednit magnetické vlastnosti materiálů obsažených v suspenzi. Navíc pokud je tvořena malými částicemi (nanočásticemi), je nutné nastavovat tyto hodnoty citlivě.

Konkrétní rychlost přečerpávání byla v případě nanočásticových suspenzí zpravidla nastavena na $\frac{4}{9}$ maximálního možného výkonu čerpadla.

1.2. Prostředí separace

Pro malé částice (nanočástice) se jako separační prostředí obecně využívá tekutá suspenze, kdy je materiál pomocí tekutiny rozmíchán do homogenní směsi. Ta se poté čerpadlem přečerpává přes magnetický prvek, pomocí něhož dochází k záchytu magnetických částic z protékající suspenze. Pokud se magnetická složka uvažuje jako odpadní (například v čistících procesech apod.), je výsledná suspenze, zbavená magnetických částic, odvedena k dalšímu zpracování. Naopak pokud se snažíme získat magnetickou složku, stává se suspenze po separačním procesu odpadní. Často jsou také tyto suspenze vedeny zpět do magnetického separátoru, kde dochází k opakování separačních procesů z důvodu zvýšení účinnosti samotné separace. Vzhledem k časté aglomeraci magnetických nanočástic v suspenzi se obvykle používají různá doplňková zařízení s cílem zabránit tomuto jevu (např. ultrazvuk, či povrchová úprava nanočástic) [1].

2. VLASTNOSTI A PŘÍPRAVA POUŽITÝCH MATERIÁLŮ

Zde jsou uvedeny materiály, které byly testovány jako separační směsi. Uvedeny jsou i ty, které primárně sloužily k testování účinnosti a průkaznosti dat z OKHS. Uvedeny jsou zde jednak magnetické vlastnosti jednotlivých materiálů a také Mössbauerova spektra těchto železo obsahujících materiálů. Metodou přípravy separačních směsí se rozumí nejen jejich způsob přípravy (například smícháním několika materiálů do suspenze), ale také jejich samotný vznik. Tento faktor, tedy podmínky vzniku jednotlivých materiálů, se ukázal jako zásadní pro účinnost separačního procesu.

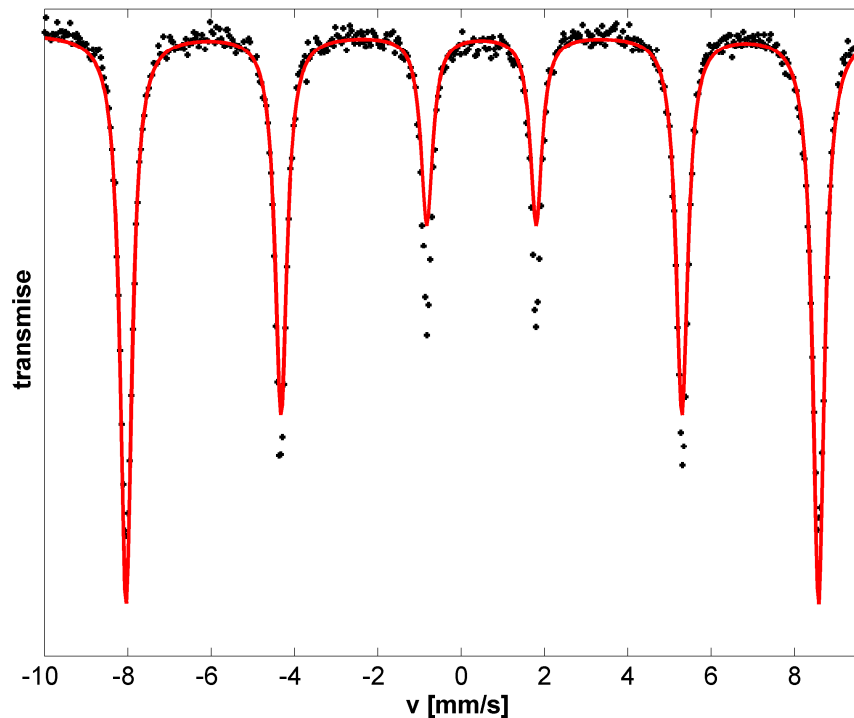
V této práci je ukázáno, že právě provázanost a povrchové vlastnosti materiálů obsažených v separační suspenzi mohou mít značný vliv na účinnost separace. Pokud tedy vznikne separační suspenze pouhým smícháním nanočástic různých materiálů, jejich separaci podle magnetických vlastností lze provést poměrně snadno a ve většině případů stačí pro lepší homogenitu suspenze krátkodobá sonifikace. Naproti tomu pokud jednotlivé fáze nacházející se v suspenzi vznikly současně, a tedy mohou být strukturně provázány, může se magnetická separace bez účinného fyzického oddělení materiálů ukázat jako nemožná. Metody přípravy separačních směsí, které byly použity v této práci, jsou následující.

2.1. α - Fe_2O_3 (Hematit)

Hematit, neboli často označovaný českým názvem krevet, je jeden z častých oxidů železa vyskytujících se v přírodě. Jedná se o jeden z teplotně nejstabilnějších polymorfů oxidu železitého. V průmyslu se často používá jako barvivo, takže pro testování funkčnosti OKHS je tento materiál téměř ideální. Jeho krystalografie je hexagonální.

Néelova teplota tohoto oxidu železa je 960 K. Nad touto teplotou je paramagnetický a pod ní, do teploty 264 K, slabě feromagnetický. Pod Néelovou teplotou je čistě antiferomagnetický. Hematit je v Mössbauerově spektru charakterizován těmito hyperjemnými parametry: izomerní posun $\delta_{Fe} = 0,37$ mm/s,

kvadrupólový posun $\varepsilon_Q = -0,21$ mm/s, hyperjemné magnetické pole $B = 51,7$ T. Hematit je ve spektru zastoupen jedním sextetem [1]. Magnetická susceptibilita tohoto materiálu je nízká. Při pokojové teplotě činí přibližně $\kappa = 605,9 \cdot 10^{-6}$. Mössbauerovo spektrum čistého vzorku hematitu je na obr. 4¹.



(Obr. 4) Mössbauerovo spektrum čistého vzorku hematitu

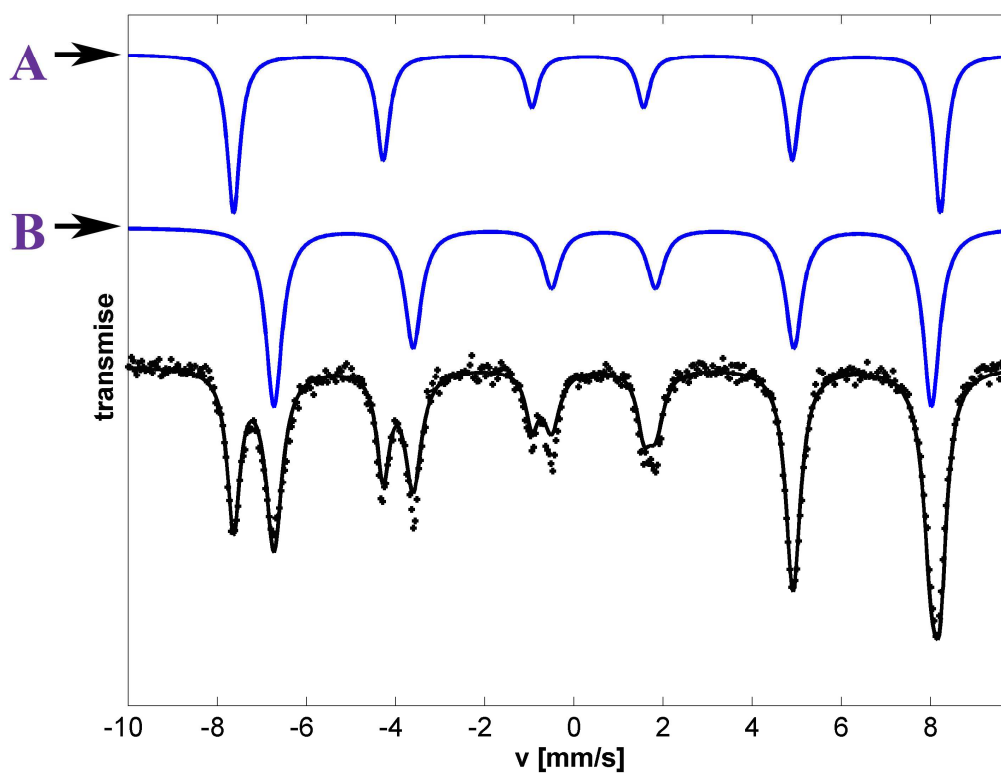
2.2. Fe_3O_4 (Magnetit)

Magnetit je jeden z nejznámějších materiálů s magnetickými vlastnostmi. Ve své krystalografické spinelové struktuře má dvě neekvivalentní pozice (A a B), které vedou k ferimagnetickým účinkům za pokojové teploty. Pozice A jsou tetraedrické a jsou obsazeny ionty Fe^{3+} , zatímco pozice B (oktaedrické) jsou obsazeny ionty jak Fe^{3+} tak i Fe^{2+} . Vzhledem k ferimagnetickému uspořádání magnetických momentů

¹ Spektrum změřeno během mé bakalářské práce [1]

v jednotlivých pozicích, vedou tyto interakce k vysoké magnetické susceptibilitě o hodnotě $\kappa = 276\,496,4 \cdot 10^{-6}$ uváděné při pokojové teplotě.

Magnetit je v Mössbauerově spektru reprezentován dvěma sextety. První sextet, příslušející tetraedrickým pozicím (A) je charakterizován hyperjemnými parametry : $\delta_{\text{Fe}} = 0,29$ mm/s, $\varepsilon_{\text{Q}} = -0,017$ mm/s, $B = 49,2$ T. Oktaedrické pozice (B) jsou charakterizovány hyperjemnými parametry : $\delta_{\text{Fe}} = 0,65$ mm/s, $\varepsilon_{\text{Q}} = -0,017$ mm/s, $B = 45,7$ T [5]. Poměr zastoupení těchto neekvivalentních pozic (oktaedrických a tetraedrických) je 1,94:1 (blízký ideálnímu stechiometrickému poměru 2:1). Spektrum čistého vzorku² magnetitu je na obr. 5. [1]



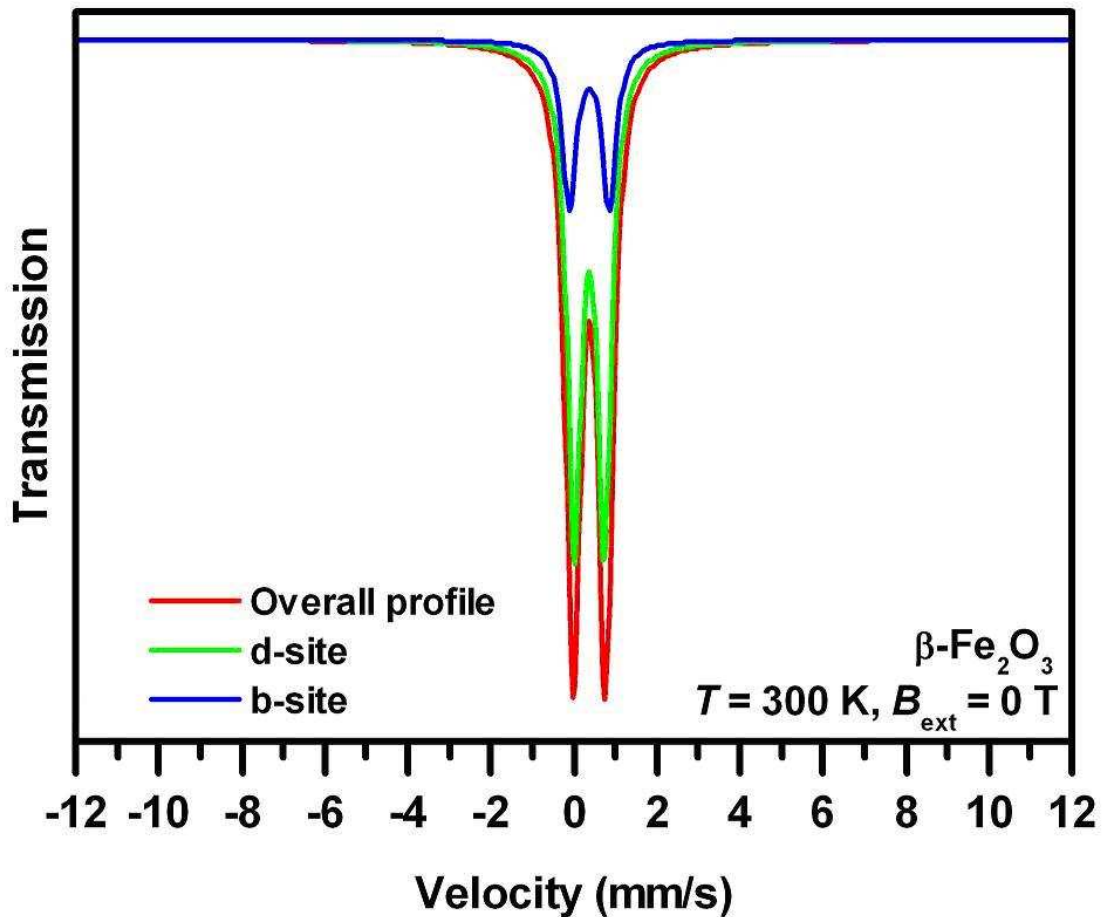
(Obr. 5) Mössbauerovo spektrum čistého vzorku magnetitu

² Spektrum změřeno v rámci mé bakalářské práce [1]

2.3. β - Fe_2O_3

Beta fáze je méně častý polymorf oxidu železitého, který se v přírodě nevyskytuje a je tedy připravován výhradně synteticky. Existuje několik metod přípravy, přičemž vzniká ve formě tepelně metastabilních nanočástic [6]. Nad teplotou 770 K přechází na teplotně stabilnější krystalografickou formu α - Fe_2O_3 (hematit). Jeho krystalografie je kubická a jeho krystalová mřížka je prostorově centrovaná a izostrukturální s bixbyitem. Je tvořena dvěma neekvivalentními oktaedrickými pozicemi označovanými **d** a **b** a obsazenými Fe^{3+} ionty. Hodnota mřížkového parametru je $a_0 = 9,398 \text{ \AA}$, přičemž elementární buňka obsahuje 32 Fe^{3+} iontů. Poměr obsazenosti jednotlivých oktaedrických pozic (**d:b**) je 3:1. Oktaedrická pozice **d** tudíž obsahuje 24 iontů a oktaedrická pozice **b** 8 iontů Fe^{3+} . Néelova teplota je uváděna mezi 110 K a 119 K [7]. Pod touto teplotou je tento materiál antiferomagnetický a nad touto teplotou jsou jeho magnetické projevy paramagnetické. V separačních směsích byla tato fáze, vzhledem k jejím paramagnetickým účinkům, brána jako relativně méně magnetická. Její přítomnost v odseparovaných vzorcích byla tedy nežádoucí.

Mössbauerovo spektrum (*obr. 6*) je tvořeno dvěma subspektry, přičemž každé subspektrum reprezentuje jednu neekvivalentní oktaedrickou pozici. Hyperjemné parametry subspekter jsou: $\delta_{Fe} = 0,37 \text{ mm/s}$, $QS = 0,69 \text{ mm/s}$ pro pozice **d** a $\delta_{Fe} = 0,37 \text{ mm/s}$, $QS = 0,90 \text{ mm/s}$ pro pozice **b**. [3]



(Obr. 6³) Mössbauerovo spektrum čistého vzorku $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

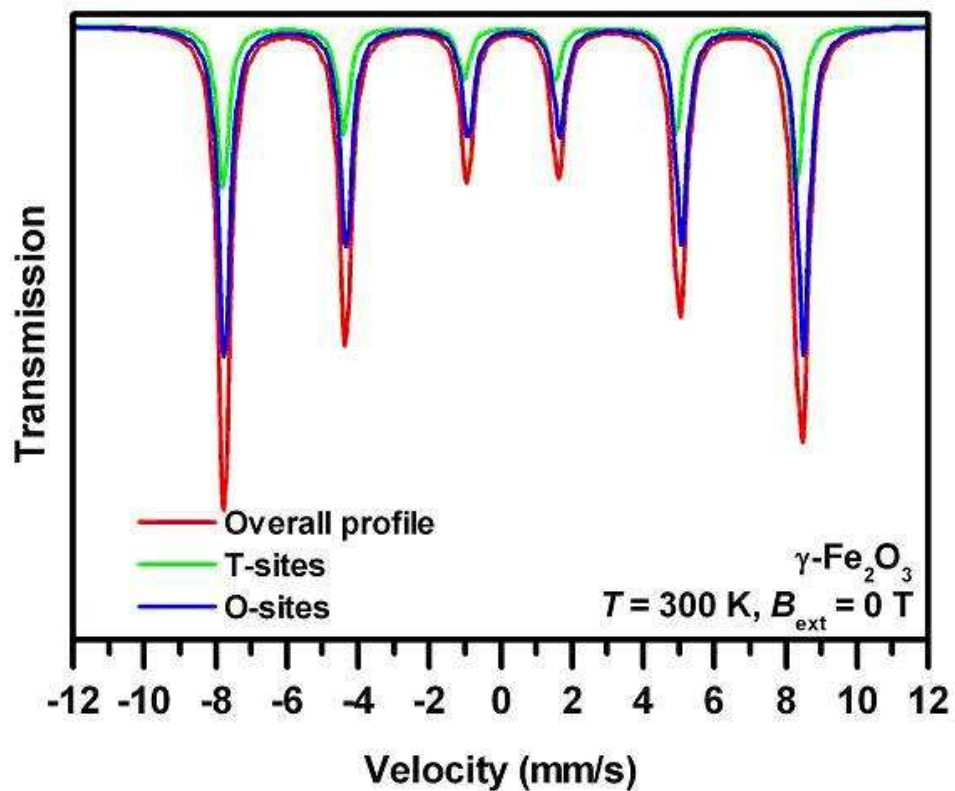
2.4. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit)

Gama fáze oxidu železitého, v krystalické podobě nazývána také maghemit, se dá považovat z hlediska aplikací za nejužitečnější polymorf oxidu železitého. Nachází široké uplatnění v různých odvětvích lidské činnosti díky svým magnetickým vlastnostem. Je termicky nestabilní a teplota transformace na hematit je dána podmínkami, za kterých k transformaci dochází. Rozsah teplot je uváděn mezi 300-1000 °C. Curieho teplota je stanovena mezi 780 až 980 °C. Pod touto teplotou je silně ferimagnetický a vykazuje vysokou saturační magnetizaci, která se liší podle teploty a velikosti částic [8], což je jeden z důvodů širokého využití v praxi. Díky těmto vlastnostem se jedná o velice snadno magneticky separovatelný materiál. Maghemit má

³ Tyto spektra byly změřeny v olomouckém RCPTM, přičemž v době zpracování diplomové práce nebyly publikovány

spinelovou kubickou strukturu. Ve své krystalografické struktuře, stejně jako magnetit, obsahuje dvě neekvivalentní pozice, a to oktaedrickou a tetraedrickou [9]. Výsledkem rozdílných magnetických momentů atomů ve zmíněných pozicích je zmíněný ferimagnetismus. Velikost mřížkového parametru je $a = 8,351 \text{ \AA}$.

U tohoto polymorfu se často projevuje superparamagnetismus. Jedná se o jev, kdy si částice nedokáže uchovat jeden směr magnetického momentu a fluktuuje mezi snadnými směry magnetizace. To je způsobeno tím, že částice je tak malá, že teplotní fluktuace dokáží překonat energii anizotropní. Superparamagnetismus se v Mössbauerově spektru projevuje dubletem. Naproti tomu částice nenacházející se v superparamagnetickém stavu se projevují dvěma sextety (*obr. 7*).



(Obr. 7 ⁴) Mössbauerovo spektrum čistého vzorku maghemitu

⁴ Tyto spektra byly změřeny v olomouckém RCPTM, přičemž v době zpracování diplomové práce nebyly publikovány.

2.5. $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (Berlínská modř)

Hexakynoželeznan železitý, neboli také berlínská modř, vzniká jako sraženina přidáním feroxyanidu do roztoku obsahující železitou sůl. Obsahuje atomy železa ve valenčních stavech dva i tři. V Mössbauerově spektru je reprezentována jedním singletem odpovídajícím nízkospinovému stavu iontů Fe^{2+} a dubletem odpovídajícím Fe^{3+} ve vysokospinové konfiguraci [5]. Berlínská modř vykazuje kubickou krystalovou mříž.

Mössbauerovské hyperjemné parametry Berlínské modři byly při vyhodnocování spektra stanoveny takto: $\delta_{Fe} = -0,1250$ mm/s pro pozice Fe^{2+} a $\delta_{Fe} = 0,4225$ mm/s, $QS = 0,2946$ mm/s pro pozice Fe^{3+} . Berlínská modř obsažená v mnou testovaných suspenzích vykazovala paramagnetické vlastnosti (separace probíhala za pokojové teploty).

2.6. Metoda přípravy smícháním materiálů do tekuté suspenze

Tato metoda byla použita již v mé bakalářské práci. Jedná se o smíchání komerčních vzorků železo obsahujících materiálů do společné suspenze. Tyto materiálové vzorky jsou v suspenzi obsaženy vždy v předem daném množství a poměru, což se provádí navážením pomocí laboratorních vah. Tyto vzorky jsou čisté a vznikly odděleně. Zmíněné směsi lze nazývat jako umělé a jejich výhodou je to, že lze vytvořit separační suspenze přesně podle požadovaných vlastností a parametrů. U těchto směsí je navíc většinou známá i velikostní distribuce částic. Této metody přípravy vzorků bylo využito na počátku experimentování pro testování technických změn provedených na magnetickém separátoru. Porovnáním s výsledky experimentů provedených před technickou modifikací separátoru bylo snadné zjistit, zda provedená modifikace přispěla ke zlepšení separačního procesu. Díky eliminaci nežádoucích parametrů takto vzniklé suspenze (stupeň aglomerace, nežádoucí příměsi atd.) lze lépe a průkazněji pozorovat rozdíly v dosažených účinnostech separace materiálů s různými typy magnetismů.

2.7. Metoda přípravy tepelným rozkladem prekursoru v pevné fázi

Tato metoda byla zvolena z důvodu dostupnosti a rutinního zvládnutí metody v Centru výzkumu nanomateriálů, kde jsem absolvoval svou diplomovou práci. Motivací byla možnost magnetické separace některých strukturních forem Fe_2O_3 , jejichž získání v čisté formě je složité. Metoda tepelného rozkladu je v případě volby vhodného prekursoru nepříliš složitou a poměrně levnou možností syntézy mnoha železo obsahujících materiálů nanočásticového charakteru. V tomto ohledu se tedy příprava jednotlivých fází Fe_2O_3 jeví jako vhodná. Pro provedené experimenty byla volba prekursoru taková, aby část výsledných částic vykazovala zvýšené magnetické účinky (feromagnetismus nebo ferimagnetismus) a část těchto částic měla slabou či žádnou odezvu na vnější magnetické pole (diamagnetismus, paramagnetismus, slabý feromagnetismus). Vlastnosti materiálů, které vzniknou takovým rozkladem, závisí samozřejmě na zvoleném prekursoru, ale také na podmínkách, při kterých k tomuto rozkladu došlo. Základním parametrem je teplota a její průběh po dobu rozkladu. Polymorfy oxidu železitého jsou totiž často teplotně nestabilní, takže při nevhodně zvolené teplotě může docházet k přechodům z jedné strukturní formy do druhé. Důležitá je samozřejmě také doba trvání tepelného rozkladu. Tepelné rozklady prekursorů použitých v této práci byl provedeny na vzduchu.

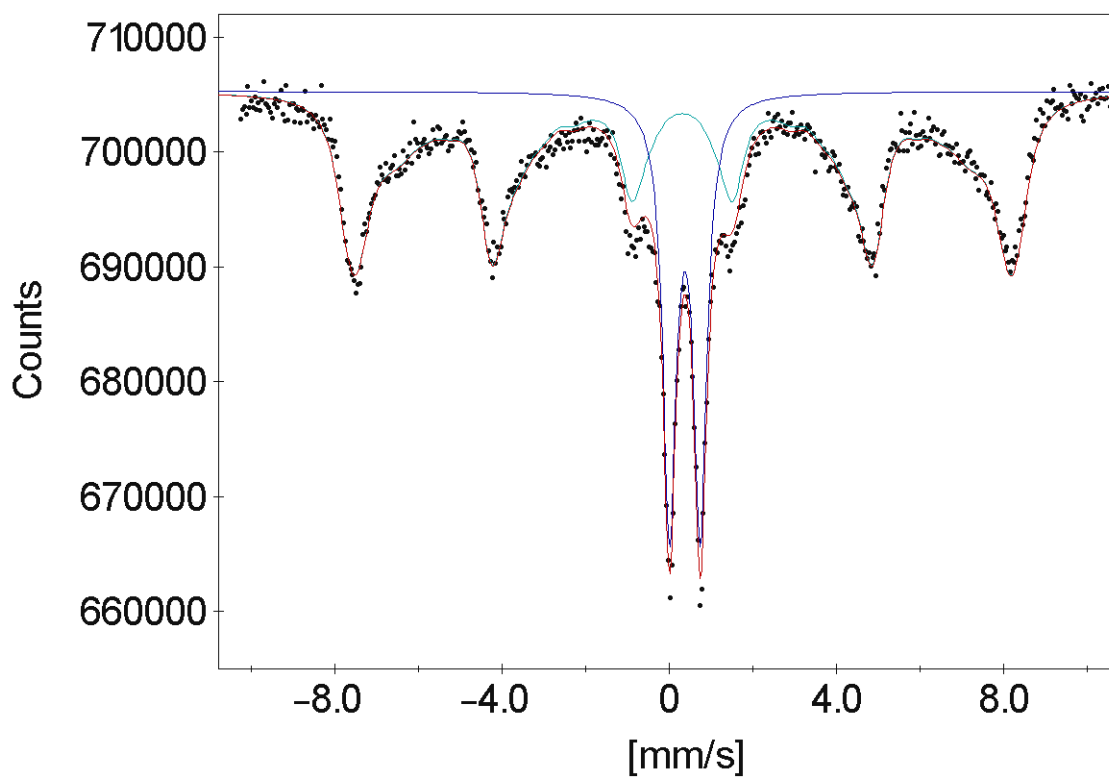
2.7.1. Tepelný rozklad Berlínské modři

Tepelný rozklad Berlínské modři ($\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$) byl proveden na vzduchu za atmosférického tlaku. Vzorek naváženého $\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$ byl umístěn do píčky přehřáté na požadovanou teplotu 350 °C. Zde byl materiál vystaven tepelnému rozkladu při konstantní teplotě 350 °C po dobu jedné hodiny. Vlivem uvolnění $(\text{CN})_2$ ze vzorku (který je za pokojové teploty přítomen ve vzorku ve formě krystalků) došlo ke značnému úbytku hmotnosti výsledného materiálu. Z jednoho gramu čisté ($\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$) bylo získáno 581 mg výsledného materiálu.

Výsledkem tepelného rozkladu byla směs polymorfů oxidu železitého, a to ferimagnetické γ -fáze (maghemitu) a paramagnetické β -fáze. Podle plochy spektra

změřené pomocí Mössbauerovy spektroskopie bylo zastoupení γ -Fe₂O₃ ve směsi 73,1 % a β -Fe₂O₃ z 26,9 % (obr. 8). Tato směs byla použita pro experimenty SM13a a SM13b. Koncentrace polymorfů vzniklých druhým rozkladem byla 29,1 % β -Fe₂O₃ a 70,9 % γ -Fe₂O₃. Tato směs byla použita k experimentu SM14a a SM16.

Velikostní distribuci vzniklých částic nebylo možno vzhledem ke značné sintraci částic statisticky určit (obr. 9). Vybraná částice γ -Fe₂O₃ (na obrázku označena **A**) má velikost zhruba 3 nm a vybraná částice β -Fe₂O₃ (na obrázku označena **B**) má velikost zhruba 73 nm.



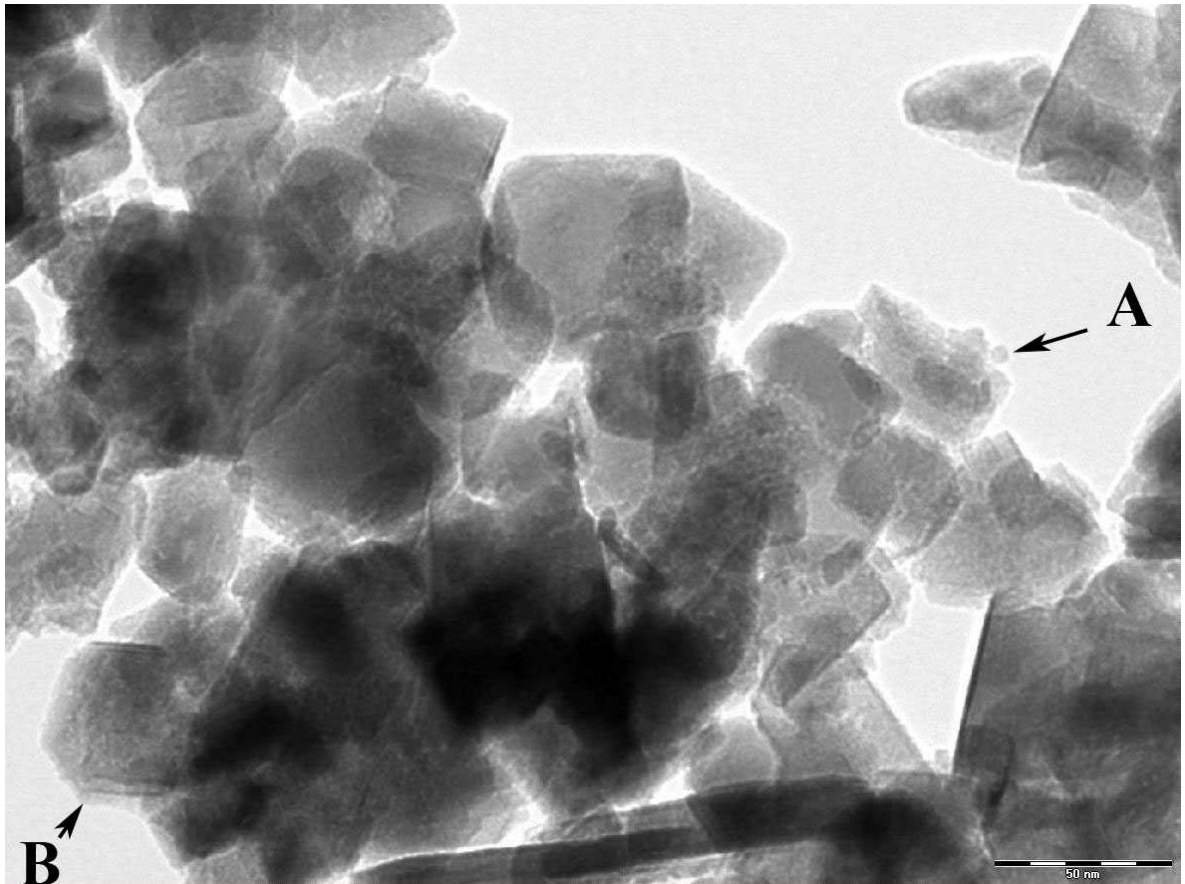
(Obr. 8) Mössbauerovo spektrum vzorku získaného tepelným rozkladem
Berlínské modři SM13

DOUBLET 26,9 % (β -Fe₂O₃)

AMPLITUDE, 19143.4526
ISOMER SHIFT, 0.3787
Q. SPLITTING, 0.7555
LINE WIDTH, 0.5005

MIXED M+Q 73,1 % (γ -Fe₂O₃)

AMPLITUDE, 4977.7637
ISOMER SHIFT, 0.3779
MAGN. FIELD [T], 43.8133
Q. SPLITTING, -0.0621
LINE WIDTH, 0.6067
SMOOTHING FACTOR, 10.0572



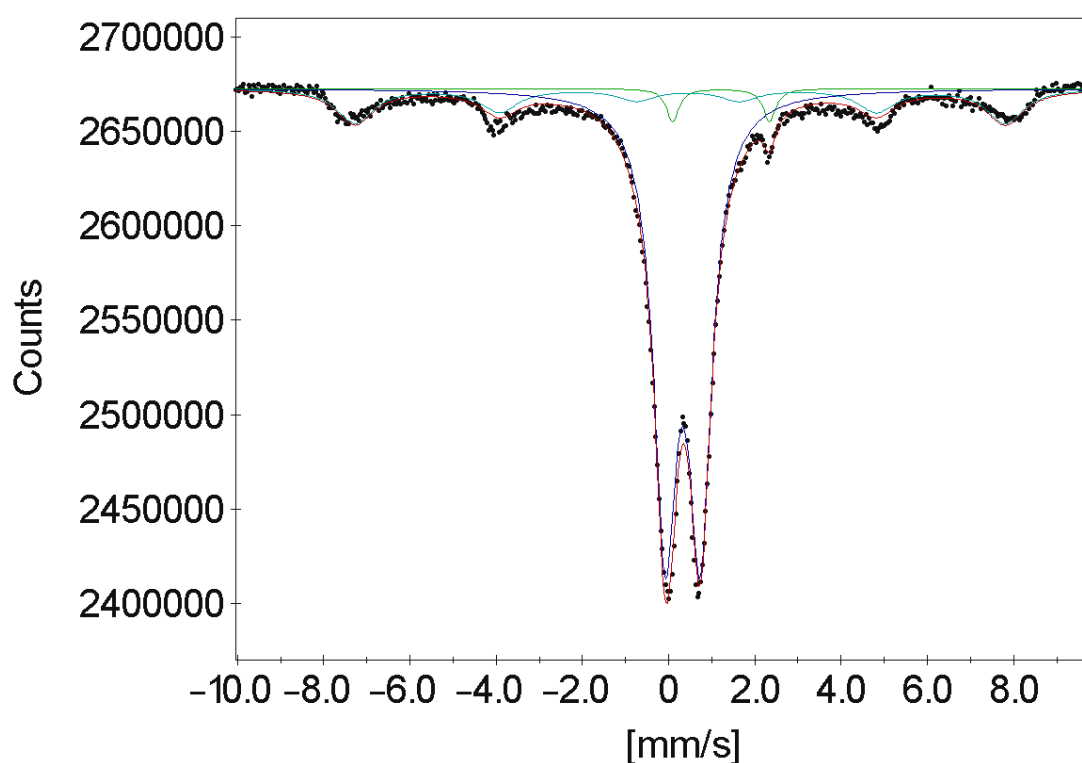
(Obr. 9) Obrázek z TEM vzorku SM13

2.7.2. Tepelný rozklad Šťavelanu železnatého

Jako další prekurzor pro získání separační směsi pomocí tepelného rozkladu byl použit Šťavelan železnatý $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. U tohoto prekurzoru dochází k tepelnému rozkladu při relativně nízké teplotě (180 °C). To umožňuje změnou podmínek tepelného rozkladu získ různých železo obsahujících materiálů s širokou distribucí velikosti částic [9].

Samotný rozklad probíhá ve dvou krocích. V prvním (teplota 150 - 170 °C) dochází k uvolnění a odpaření krystalické vody ze vzorku. Ve druhém kroku (nad 180 °C) dochází k dekompozici oxalátu na oxid železitý a oxid uhličitý. Na výsledné zastoupení jednotlivých fází ve vzorku má značný vliv i výška vrstvy prekurzoru [9]. Mössbauerovo spektrum vzorku získaného tepelným rozkladem šťavelanu železnatého obsahovalo z 20 % sextet náležící fázi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a ze 76,8 % dublet, který náležel

superparamagnetickým částicím oxidu železitého. Ke konkrétní identifikaci jednotlivých komponent obsažených v dubletu by byla nutná nízkoteplotní Mössbauerova spektroskopie. Vzhledem k tomu, že zaměření mé práce toto nevyžadovalo, nebylo nízkoteplotní spektrum změřeno. Kromě toho byl ve spektru naitován dublet (3,2 %), který přísluší nerozloženému prekurzoru. Tepelný rozklad probíhal po dobu dvou hodin na vzduchu. Teplota byla nastavena na 200 °C. Navážka prekurzoru byla deset gramů a jeho výška byla šest centimetrů.



(Obr. 10) Spektrum vzorku z tepelného rozkladu Šťavelanu železnatého

DOUBLET (1) 76,8 % (Fe_2O_3 SP)

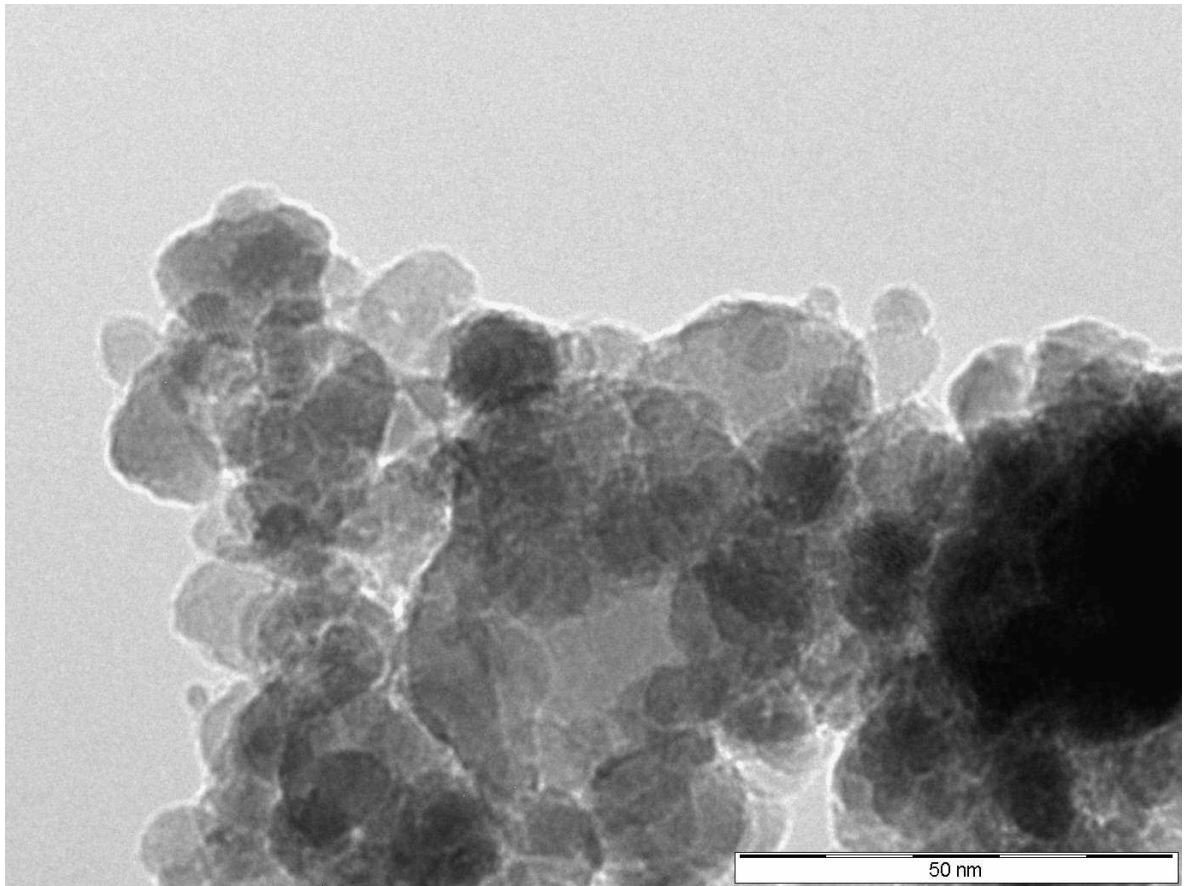
AMPLITUDE, 233006.6603
ISOMER SHIFT, 0.3320
Q. SPLITTING, 0.8103
LINE WIDTH, 0.6517

MIXED M+Q (1) 20 % ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

AMPLITUDE, 10106.1377
ISOMER SHIFT, 0.3605
MAGN. FIELD [T], 46.8586
Q. SPLITTING, -0.1818
LINE WIDTH, 1.0608

DOUBLET (2) 3,2 % ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

AMPLITUDE, 9588.2641
ISOMER SHIFT, 1.2228
Q. SPLITTING, 2.2431
LINE WIDTH, 0.3464



(Obr. 11) TEM snímek vzorku připraveného tepelným rozkladem Šřavelanu železnatého

3. VYHODNOCOVACÍ A MĚŘICÍ METODY

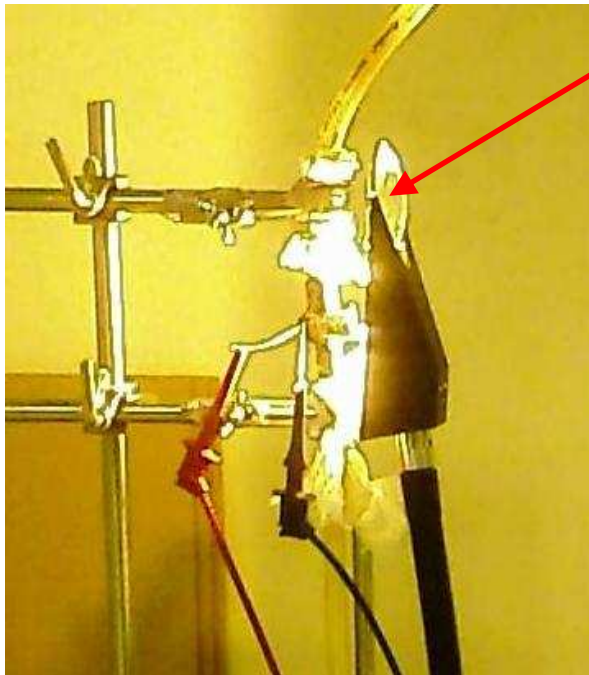
Během provedených experimentů bylo použito několik metod, které sloužily k charakterizaci vzorku z hlediska jeho fázového složení a také z hlediska velikosti částic. Zde je proto uvedena stručná charakteristika těchto měřicích metod.

3.1. Optická kontrola hustoty suspenze

Optická kontrola hustoty suspenze (dále OKHS) je metoda sloužící ke kontinuálnímu měření hustoty suspenze protékající separátorem. Toto měření je založeno na průchodu monochromatického svazku světla suspenzí a jeho následné detekci. Jako zdroj takového svazku světla posloužil polovodičový laser. Čím je koncentrace částic v suspenzi vyšší, tím je průchod světelného svazku více ovlivněn jeho interakcemi s částicemi v suspenzi. S ubývajícím počtem částic během separačního procesu klesá i intenzita procházejícího záření.

Prošlé záření je následně snímáno pomocí detektoru. Jako detektor sloužila polovodičová fotodioda v hradlovém zapojení, která prošlé záření převáděla na napětí. Tyto dva prvky lze označit jako základní pro funkci OKHS.

Při prvních experimentech s OKHS bylo použito různých zdrojů světla. Nejprve byla použita klasická žárovka pracující na principu žhavení wolframového vlákna. Tento zdroj světla pokrývá široké spektrum elektromagnetického záření, ale velká část výkonu je vyzářena ve formě tepla. Toto teplo poté ovlivňovalo vlastnosti záření. Dále byla použita kompaktní zářivka (*obr. 11*) a následně i LED dioda. Žádný z těchto zdrojů ovšem nedosahoval požadovaných vlastností, zejména dostatečné stability výkonu v čase, monochromatickosti a fokusace vysílaného záření do co nejužšího svazku. Tohoto bylo dosaženo až aplikací laserové diody (*obr. 12*).



Zářivka svítící přes prstenec s fotodiódou

Laserová dioda vložená do prstence



(Obr. 11) Použití zářivky

(Obr. 12) Použití laseru

Dalším krokem bylo umístění OKHS na konstrukci magnetického separátoru. Nejprve byla pomocí vyrobeného prstence umístěna na hadici s přečerpávanou suspenzí. Toto umístění mělo ale nevýhodu v tom, že materiál obsažený v separační suspenzi se během separačního procesu usazoval na stěnách hadice a značně zkresloval naměřené údaje. Dále bylo nutné vzít v úvahu fakt, že s počtem experimentů se vlastnosti povrchu hadice měnily, což mělo za následek neschopnost objektivního porovnání výsledků z jednotlivých měření. Důsledkem tohoto usazování materiálu bylo i snížení výkonu vstupujícího a vystupujícího svazku světla ze suspenze. Další nevýhodou byla omezená možnost změny vzdálenosti mezi zdrojem a detektorem. Tedy délky dráhy, kterou musel svazek světla projít suspenzí (průměr použitých hadic je konstantní). Výhodou tohoto řešení bylo snadné uchycení na konstrukci a malé rozměry.

Dalším způsobem umístění OKHS bylo uchycení na rezervoár se suspenzí. Nejednalo se o fyzické uchycení na separátor, nýbrž o uchycení pomocí stojanů mimo konstrukci. Princip byl založen na tom, že svazek světla procházel rezervoárem blízko jejího spodního hrdla. Díky tomu, že uchycení nebylo fyzické, nepřenášely se vibrace ze

separátoru na OKHS a neovlivňovaly tak výsledky měření. Uchycení pomocí těchto stojanů mělo i tu výhodu, že bylo možné poměrně snadno měnit polohu OKHS (rezervoár měl zužující se tvar). To je výhodné v případě používání suspenzí o různých hustotách. V případě, že se v suspenzi nachází více částic, lze takto měnit délku dráhy světelného paprsku procházejícího suspenzí. Velkou výhodou tohoto řešení je i fakt, že na skle rezervoáru nedochází k usazování částic materiálů v takové míře, jako tomu bylo v případě PVC hadice. Tento rezervoár se také snadno čistí, takže počáteční podmínky jsou pro každý experiment totožné. To umožňuje pozdější porovnání naměřených výsledků.

Důvodem pro zavedení metody OKHS byla snaha monitorování separačního procesu. Podle tvaru charakteristiky závislosti napětí na fotodiodě na čase (její strmosti, případně linearity) lze určit, v jaké fázi se separační cyklus nachází. Například pokud je průběh funkce strmý, ukazuje to na zvýšený záchyt počtu částic na magnetickém prvku. Z toho lze vyvozovat vysoký magnetický moment částic. Pokud se funkce po čase ustálí a má konstantní průběh, lze usuzovat, že separační cyklus skončil a na magnetickém prvku se již neusazují žádné magnetické částice.

Pomocí OKHS lze tedy přímo řídit průběh a dobu trvání separačního procesu. To je zásadní u směsí s různou distribucí velikosti částic. Z naměřených výsledků lze vyvodit, že se zmenšující se velikostí částic doba separace narůstá. Při znalosti charakteristik více směsí stejného materiálu o různých velikostech částic, lze z tvaru funkce právě separovaného vzorku odhadnout velikost částic. To lze při zachování všech počátečních podmínek předchozích experimentů.

Způsob snímání dat byl zpočátku manuální. Hodnoty napětí na fotodiodě jsou měřeny pomocí digitálního multimetru Agilent. Z tohoto přístroje jsem vždy po určitém čase odečetl hodnotu napětí a zapsal ji. Tento způsob byl ale nepraktický a nedovoloval rychlé odečítání dat po delší čas. Proto jsem následně zavedl zpracovávání dat pomocí počítače. Do digitálního multimetru byla přes paralelní port připojena GPIB karta, která byla přes sériový port USB připojena k počítači. Na něm byl nainstalován interpret pro programovací prostředí LabView od National Instruments. Přes toto prostředí byl spuštěn program, který jsem vytvořil pro potřeby OKHS. Naměřená data byla poté uložena v textovém formátu a zpracována pomocí tabulkového editoru Excel. Pro přesné měření pomocí OKHS je nutné zachovávat stabilní podmínky po celou dobu měření. Nejdůležitější je stabilita vnějšího osvětlení, stabilita optického svazku ze zdroje záření a okolní teplota. Dále je nutné minimalizovat nežádoucí vibrace, které

vytváří hlavně peristaltické čerpadlo. Důležitá je také správná justáž vzájemného umístění zdroje a detektoru světla, kde je třeba počítat se základními fyzikálními principy jako jsou rozdílné indexy lomu vzduchu a použité tekutiny, či lomu a odrazu světla.

3.1.1. Zdroj svazku světla OKHS

Jako zdroj světla pro OKHS posloužil polovodičový laser, který vyzařoval koherentní monochromatický svazek světla o vlnové délce 635 nm (červená oblast viditelného spektra). Na tuto vlnovou délku je detektor nejvíce citlivý. Laserová dioda je opatřena optikou na fokusaci paprsku. Paprsek, který dioda vyzařuje, je oválného tvaru a má výkon 5 mW. Laser byl napájen stejnosměrným napětím 3,6 V a protékal jím proud 45 mA.

3.1.2. Detektor svazku světla OKHS

Jako detektor svazku světla sloužila polovodičová fotodiody. Jak jsem již v předcházející kapitole zmínil, oblast spektra elektromagnetického záření s nejvyšší citlivostí byla kolem 650 nm. Důležitým parametrem při měření byla intenzita okolního světla. Z toho důvodu bylo použito stínítko o průměru odpovídajícím velikosti použité fotodiody, jehož délka byla 65 mm. Rozsah hodnot napětí, které bylo možné měřit na výstupu, byl pro účely mého měření dostatečný.

Pro dosažení větší citlivosti tohoto detektoru (v případě méně koncentrovaných suspenzí) lze jednoduše vyměnit tuto fotodiodu za jinou s vyšším ziskem. Vzhledem k šířce laserového svazku procházejícího suspenzí však považuji fotocitlivou plochu fotodiody jako dostatečnou. Proto ke zvýšení účinnosti měření je nutné také přistoupit ke zvětšení šířky laserového svazku, a to buď výměnou za jiný typ laseru, navýšením napájení, anebo případně modifikací optiky stávající laserové diody.

3.1.3. Zpracování dat

K měření hodnot napětí na výstupu fotodiody sloužil digitální multimetr od firmy Agilent. Tento multimetr dokázal automaticky přepínat mezi rozsahy napětí, takže nebylo potřeba žádného nastavování s ohledem na hustotu suspenzí. Tento multimetr byl dále připojen pomocí GPIB-USB-HS rozhraní k osobnímu počítači. Na tomto počítači byl nainstalován interpret, který umožňoval běh programu, který zaznamenával naměřená data. Tento program byl vytvořen v grafickém programovacím prostředí Labview (Laboratory Virtual Instruments Engineering Workbench). Vzhledem k malým nárokům na výpočetní výkon dostačoval počítač s procesorem Pentium 3 o frekvenci 450 MHz a operační paměť 128MB. Měření probíhalo na operačním systému Windows XP.

3.1.4. Měřicí program pro OKHS

Úkolem měřicího programu byl záznam a současné zobrazování měřených dat. Kromě základních ovládacích prvků program také umožňoval nastavení časové prodlevy mezi jednotlivými měřeními hodnotami a zajišťoval signalizaci záznamu měřených hodnot. Ihned po zapnutí programu dochází k zobrazování měřených dat jak graficky v podobě grafu (závislosti napětí na čase), tak i numericky. Právě tvarem charakteristiky zobrazované na grafu lze zjistit, v jaké fázi se magnetická separace nachází.

Po zapnutí měření program automaticky nabídnul možnost ukládání měřených hodnot. Nastavit bylo možno název souboru a umístění na disku. Program data ukládá ve formátu *.lvm . Ty lze jednoduše převést do tabulkového editoru a vytvořit libovolný graf, či tato data různě zpracovávat. Po zastavení měření program přestane měřená data ukládat a jen zobrazuje měřená data. Po zvolení ukončení programu ukončí svou činnost. Měřicí program lze popsat ze dvou pohledů. Jedním z nich je blokové schéma, které lze editovat pouze ve vývojovém prostředí LabView. Zde dochází k samotnému programování. Další stranou je uživatelské prostředí, tedy to co uživatel vidí. Zde lze nastavovat parametry, které jsou uživateli povoleny editovat. Obvykle jsou zde výstupy

z jednotlivých programovacích prvků (různé kontrolery, senzory atd.), či výstupy z měřených veličin (grafy či numerické zobrazení).

Programovací prostředí Labview

Labview je grafické programovací prostředí firmy National Instruments, sloužící k vytváření různých virtuálních měřicích aplikací [10]. K programování schémat měřicích zařízení používá grafických interpretací jednotlivých prvků užitých při programování. To se označuje jako tzv. G jazyk. Vzhledem k tomu, že se jedná o grafické vývojové prostředí, mohou ho používat i lidé, kteří žádný programovací jazyk neovládají.

Díky různým přídatným zařízením a knihovnám, kompatibilním s vývojovým prostředím Labview, je oblast použití těchto měřicích aplikací velmi široká. Vývojové prostředí obsahuje množství palet s programovacími prvky, které jsou členěny podle významu (např. matematické a logické operace, řetězce, struktury, práce s daty atd.), takže vytváření takových schémat je intuitivní. Výsledné programy vytvořené v tomto prostředí se nazývají VI (zkratka anglických slov virtual instruments). Velkou výhodou tohoto řešení oproti fyzickým měřicím zařízením je jejich snadná modifikace v závislosti na požadavcích měření. S vhodným softwarovým vybavením lze takové programy spouštět na mnoha typech platform s různými operačními systémy.

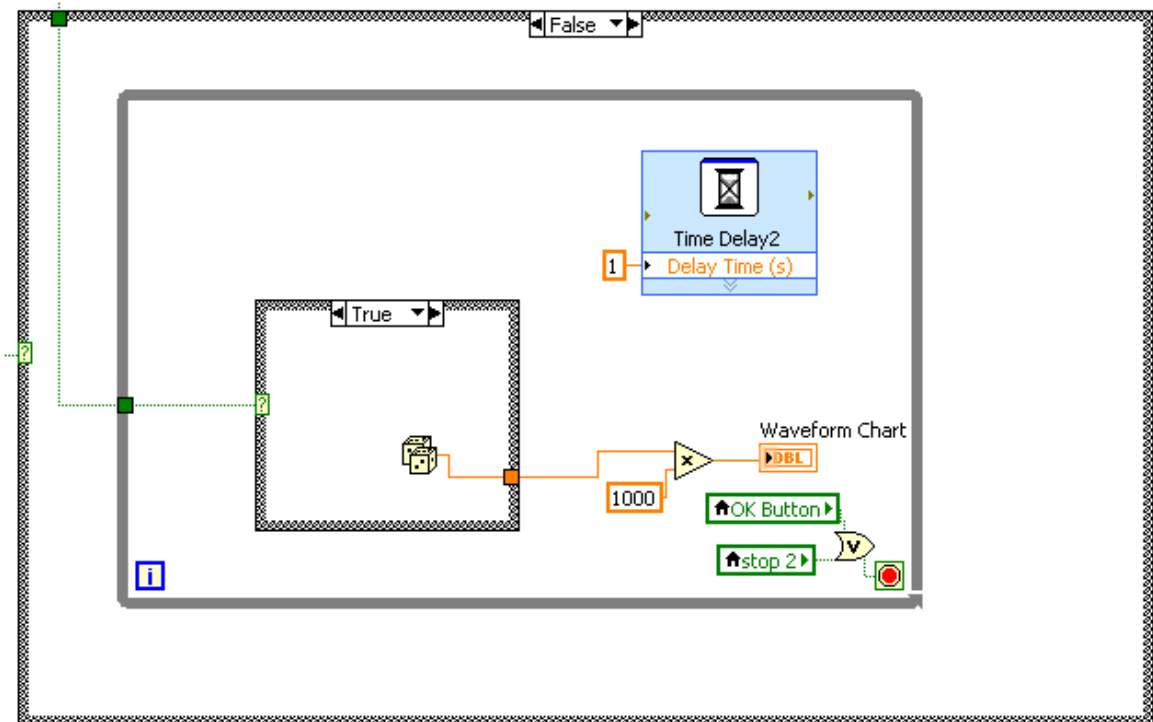
Blokové schéma

Zde jsou uvedena bloková schémata z programu, který jsem naprogramoval pro ovládání, zobrazování a záznam dat z OKHS. Uvedeny jsou ty části, kde probíhala samotná práce s naměřenými daty.

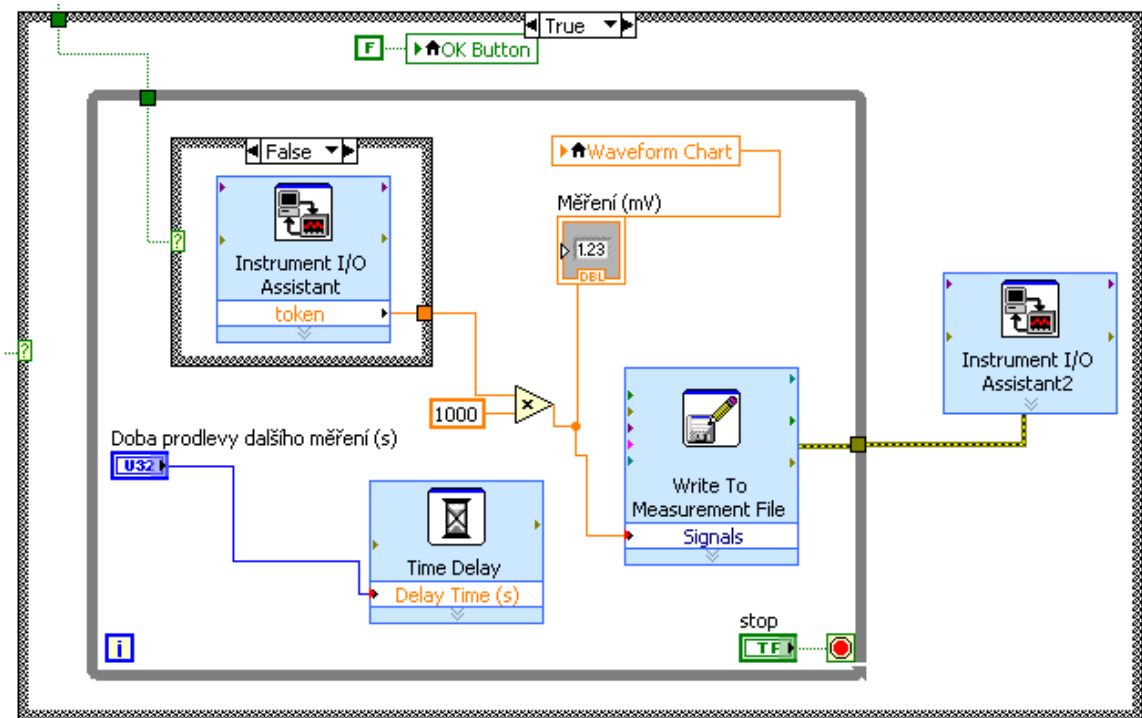
Bloková schémata jsou zde prezentována v případě běhu case struktury v režimu False (*obr. 13*) a v případě režimu True (*obr. 14*). V případě větve True dochází k měření a zpracování naměřených dat a je nastaveno měření reálných hodnot (další case strukturou v režimu False). V případě větve False dochází k pouhému měření dat a zobrazování pomocí prvku „Waveform Graph“ a je nastaveno vyčítání dat

z generátoru náhodných čísel. Blokové schéma také obsahuje možnost ladění při další modifikaci programu. V tomto případě jsou generována náhodná čísla, která nahrazují reálné měřené hodnoty. Možnost volby mezi těmito režimy generování náhodných čísel a měření hodnot prostřednictvím přídatné karty je možné pouze při editaci zdrojového schématu. Uživatelsky přes čelní panel tato možnost již není.

K programování sloužilo vývojové prostředí Labview 2010 verze 10.0 (32-bit.) od firmy National Instruments.



(obr. 13) Case struktura v režimu False



(obr. 14) Case struktura v režimu True

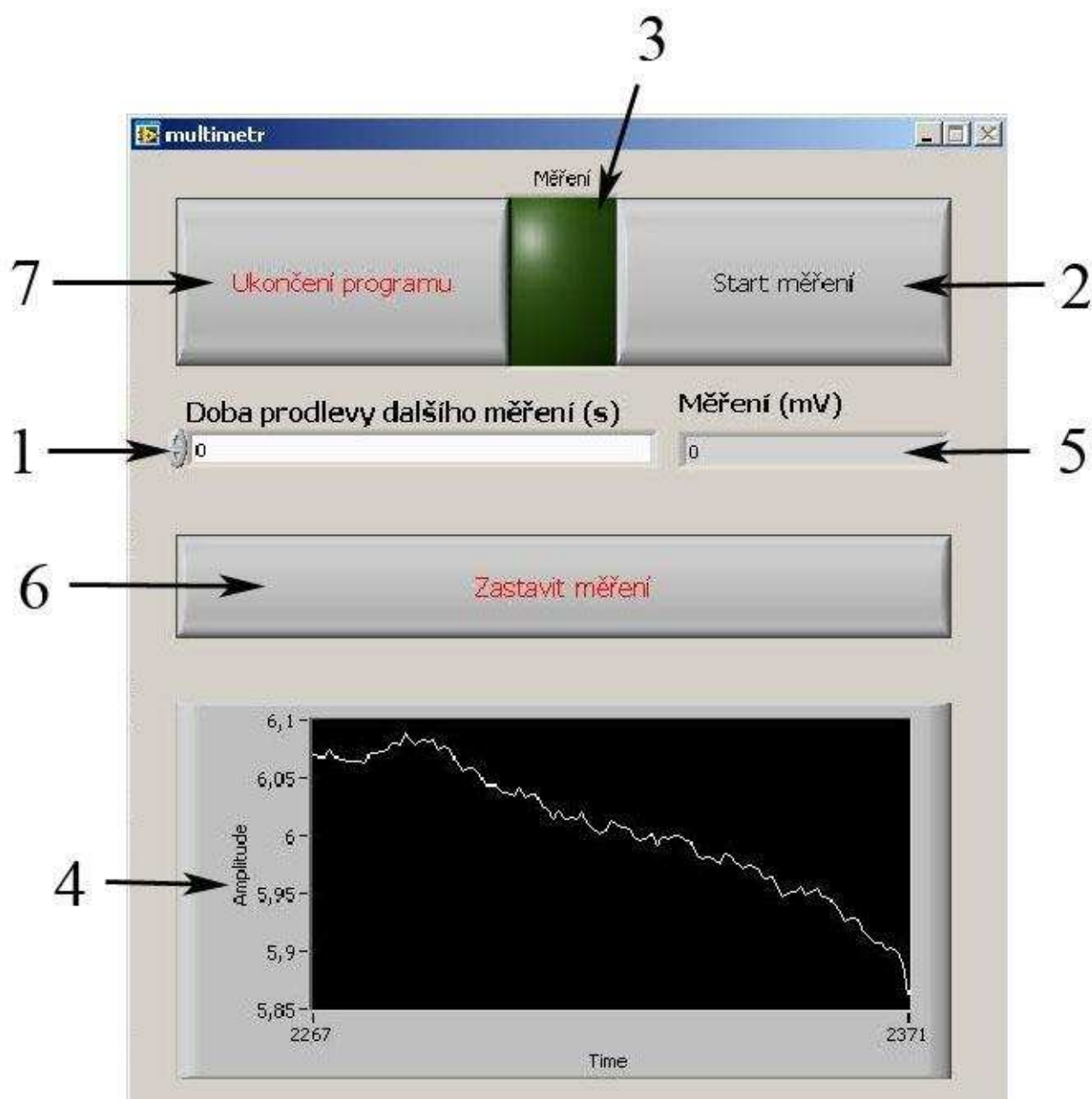
Čelní panel

Čelní panel je prostředí, pomocí kterého lze ovládat program po jeho spuštění. Pokud jsou ovladače pro potřebná měřicí zařízení správně nainstalována, program začne okamžitě po spuštění zobrazovat měřené hodnoty (samozřejmě za předpokladu, že jsou zapnuta).

Popis jednotlivých prvků měřicího programu (obr. 15) :

1. Nastavení prodlevy mezi jednotlivými měřeními; provádí se před spuštěním záznamu dat. Pokud nedojde k nastavení prodlevy, program automaticky zaznamenává data po jedné sekundě.
2. Tlačítko sloužící ke spuštění záznamu dat
3. Indikátor, který signalizuje záznam dat

4. Graf ukazující průběh závislosti napětí na fotodiodě na čase. Automaticky mění rozsah napětí v závislosti na právě měřených hodnotách
5. Numerické znázornění aktuální hodnoty napětí
6. Tlačítko sloužící k zastavení ukládání dat
7. Tlačítko sloužící k ukončení programu



(Obr. 15) Čelní panel

3.2. Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie je měřicí metoda, která během mých experimentů sloužila k určení kvantitativního zastoupení jednotlivých železo obsahujících materiálů ve vzorku. Tato metoda se využívá zejména ke studiu magnetických vlastností a lokální struktury měřených materiálů.

V rámci této diplomové práce byla aplikována transmisní ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie [5] založená na principu bezodrazové rezonanční emisi a absorpci záření γ . Tato záření je následně detekováno pomocí scintilačního detektoru a vyhodnoceno jako absorpční spektrum. Vlivem tzv. hyperjemných interakcí mezi elektrony a jádrem atomu dochází k rozštěpení, případně posuvu hladin energie v jádrech atomů ^{57}Fe . Zdrojem tohoto monochromatického záření, jemuž je vzorek vystaven, je radioaktivní zářič (v mém případě ^{57}Co v Rh matrici, poločas rozpadu 270 dní, $E_f = 14,4$ keV). Mössbauerova jevu dosahujeme tehdy, pokud se energie emitovaných fotonů shoduje s energetickými přechody jader daného mössbauerovského izotopu. Toho lze dosáhnout pomocí dopplerovské modulace energie emitovaných fotonů. Tato modulace se provádí velice přesnou změnou vzdálenosti zářiče vůči vzorku. K tomu slouží tzv. transducer, na kterém je připevněn zářič a jeho rychlost je v řádu mm/s.

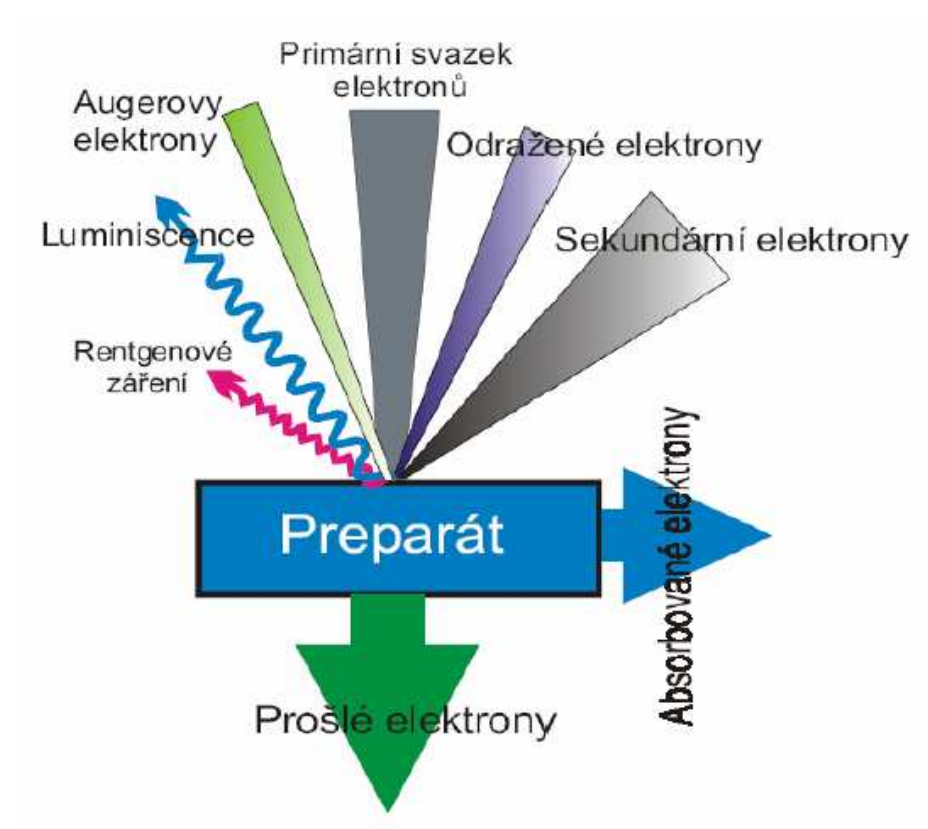
Z tvaru takto změřeného spektra lze získat informace o různých vlastnostech železo obsahujících materiálů přítomných v měřeném vzorku.

3.3. Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je metoda umožňující zkoumání objektů o daleko menších rozměrech než světelná mikroskopie, která je omezena vlnovou délkou světla. Pro potřebu zobrazování objektů v řádu jednotek, stovek či desítek nm se proto využívá právě elektronové mikroskopie. Díky krátké vlnové délce urychlených elektronů dosahuje tato metoda rozlišovací meze zobrazování až na atomové úrovni [11]. Podle interakce elektronů se vzorkem lze rozlišit SEM (skenovací elektronová mikroskopie) a TEM (transmisní elektronová mikroskopie).

U SEM dochází k interakci primárního svazku elektronů se vzorkem, přičemž se detekují zpětně odražené a sekundární elektrony, případně charakteristické

rentgenovské záření a Augerovy elektrony (obr. 16 [12]). Pro potřeby mé diplomové práce, tedy topografického zobrazení vzorků, byla použita detekce sekundárních elektronů. Sekundární elektrony (SE) vznikají jednak přímou interakcí primárního svazku s povrchem vzorku (dochází k vyražení elektronů z energetických hladin atomů) nebo nepřímou interakcí mezi elektrony v povrchové části materiálu [12]. Tyto vyražené elektrony mají nižší energii než elektrony z primárního svazku. Umožňují zobrazování s trojrozměrným efektem s velkou hloubkou ostrosti.



(Obr. 16) Princip SEM

U TEM dochází k působení primárního svazku elektronů na vzorek s tím, že se detekují prošlé elektrony. Z toho plyne podmínka, že u TEM musí být k dispozici dostatečně tenké vzorky a urychlovací napětí je vyšší než u SEM (100-400 kV u TEM oproti 0,1-30 kV u SEM) [11]. K pozorování se používá fluorescenčního stínítka a záznam dat je topografický. Měřit lze buď v režimu světelného, či temného pole. U metody světelného pole je aperturní clona nastavena tak, aby bylo možné detekovat jen ty elektrony, které prochází přímo vzorkem. U metody temného pole je aperturní clona

nastavena tak, aby dovoľovala průchod jen paprskům z difrakčních maxim. Metoda TEM má obecně větší rozlišovací schopnost [13]. Teoretická rozlišovací schopnost u TEM je v desetinách nm, zatímco u SEM je to v jednotkách nm. Metoda TEM je náročnější na parametry vzorku a obrázky z měření postrádají trojrozměrný efekt.

3.4. Metoda dynamického rozptylu světla

Tato měřicí metoda je založena na elektromagnetické vlnové interakci se vzorkem a následném rozptylu tohoto záření. Měření probíhá v tekuté suspenzi, kde částice vykonávají Brownův pohyb. Vzhledem k tomu, že magnetická separace probíhala také v tekuté suspenzi, byla tato metoda v tomto ohledu velice vhodná. Jako zdroj záření se používá laser, který vstupuje do suspenze koloidních částic, na nichž dochází k rozptylu pod pravým úhlem. Podle stupně a polarizace rozptýleného záření lze statisticky určit tvar, velikost a složení částic [14].

3.5. Metoda vyhodnocení úspěšnosti separace

Pokud bylo cílem magnetické separace oddělení částic s vyšším magnetickým momentem, při vyhodnocování separace byl aplikován vzorec, který vyjadřoval její procentuální úspěšnost.

$$\text{Vzorec: } U = 100 - \frac{100}{P} K \text{ [%]}$$

U Celková úspěšnost separace [%]

P Počáteční koncentrace materiálu s menším magnetickým momentem [%]

K Konečná koncentrace materiálu s menším magnetickým momentem [%]

4. VÝSLEDKY APLIKACE MAGNETICKÉ SEPARACE

Aplikace magnetické separace, kterými jsem se během své diplomové práce zabýval, bych rozdělil do tří oblastí. Jako první jsem se zabýval separací magnetických částic ze směsí, které vznikly umělým smícháním dvou železo obsahujících materiálů s vodou (viz. kapitola 2.6.). Tímto vznikla suspenze obsahující částice materiálů s různými magnetickými vlastnostmi. Hmotnostní zastoupení materiálů v suspenzi bylo vždy stejné. Souběžně s těmito úvodními experimenty byla provedena realizace OKHS. Vzhledem k tomu, že během provedených experimentů docházelo ke zdokonalování této metody, naměřená data pomocí OKHS nelze s těmi později měřeními srovnávat.

Náplní druhé fáze experimentů bylo úsilí oddělit částice s větším magnetickým momentem ze směsi materiálů, která vznikla tepelným rozkladem prekursoru v pevné fázi (viz. kapitola 2.7.)

Poslední část mé práce byla věnována separaci částic podle jejich velikosti. Tato myšlenka vycházela z předpokladu, že magnetické nanočástice tvořící aglomeráty reagují na vnější magnetické pole silněji, než samostatné částice (případně jejich shluky). Díky jejich většímu magnetickému momentu byly z protékající suspenze navázány na magnetický prvek, zatímco menší částice v suspenzi setrvaly po delší dobu. To v konečném důsledku znamenalo, že vhodným nastavením parametrů magnetické separace bylo možné takovéto aglomeráty odstranit.

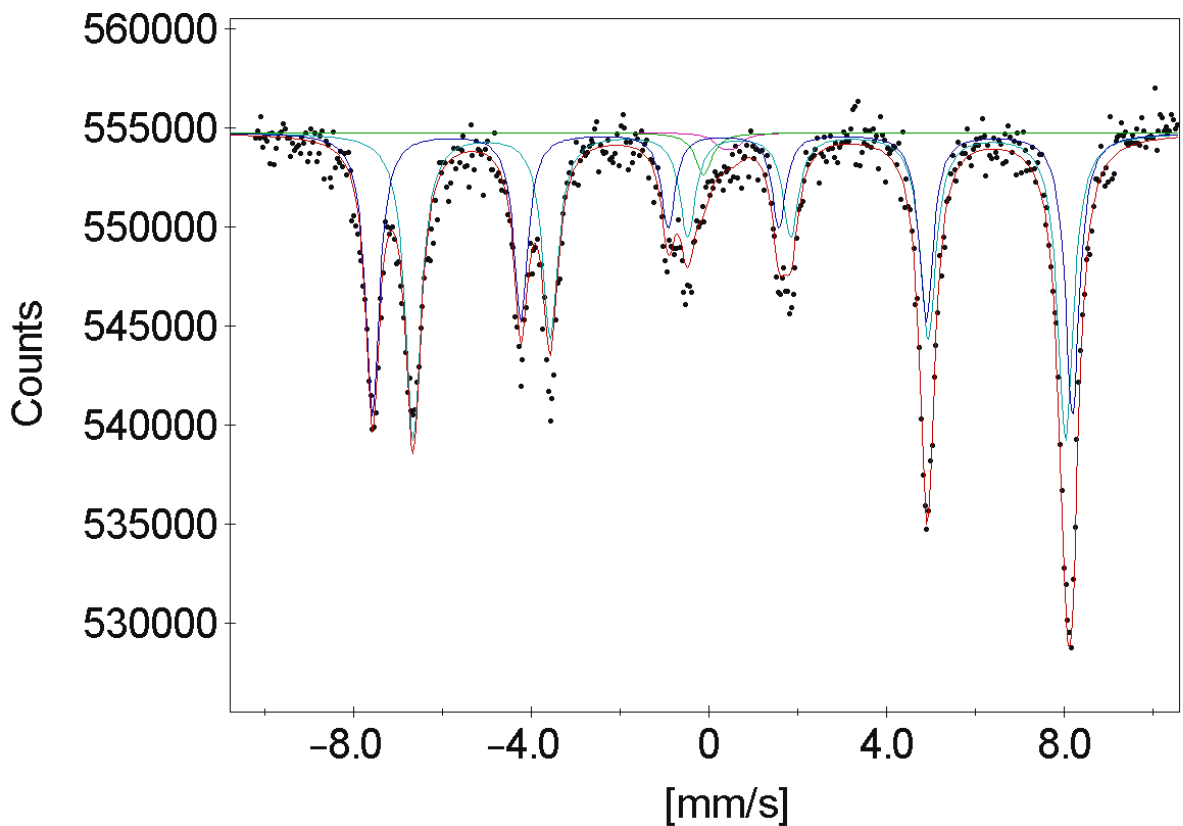
4.1. Separace částic z uměle vytvořených směsí

Během těchto experimentů byly otestovány dvě směsi materiálů s odlišnými magnetickými vlastnostmi, ale se stejným hmotnostním poměrem. Účelem těchto experimentů bylo zjistit, jak magnetický separátor reaguje na paramagnetickou (čistá berlínská modř) případně slabě feromagnetickou složku (hematit) nacházející se v separační suspenzi. Oba tyto materiály byly přitom smíchány se silně ferimagnetickým magnetitem. Berlínská modř byla použita v prvním experimentu a hematit byl použit v druhém experimentu. Porovnáním naměřených úspěšností magnetických separací lze

pozorovat značný rozdíl ve výsledcích. Parametry obou experimentů byly pro snadné porovnání nastaveny stejně.

4.1.1. Experiment č. 1 (SM11)

Jak je z dosaženého výsledku patrné, oddělení částic magnetitu od částic berlínské modři se povedlo téměř dokonale ($U=93,8\%$). Přítomnost paramagnetické fáze v odseparovaném vzorku se již blížila rozlišovací schopnosti Mössbauerovy spektroskopie. V naměřeném spektru (obr. 17) jsou částice magnetitu reprezentovány dvěma sextetami, které přísluší jeho dvěma neekvivalentním pozicím v krystalové mřížce. Částice berlínské modři jsou ve spektru zastoupeny jedním singletem a jedním dubletem.



(Obr. 17) Mössbauerovo spektrum odseparovaného vzorku SM11 z uměle vytvořené směsi

MIXED M+Q 43,4 % (Fe₃O₄)

AMPLITUDE,,2820.8553
 ISOMER SHIFT,,0.3089
 MAGN. FIELD [T],,48.9455
 Q. SPLITTING,,-0.0259
 LINE WIDTH,,0.3782

MIXED M+Q (2) 53,5 % (Fe₃O₄)

AMPLITUDE,,3475.8072
 ISOMER SHIFT,,0.6752
 MAGN. FIELD [T],,45.6167
 Q. SPLITTING,,0.0028
 LINE WIDTH,,0.4287

SINGLET (1) 2.0 % (BM Fe²⁺)

AMPLITUDE,,1540.3224
 ISOMER SHIFT,,-0.1250
 LINE WIDTH,,0.4561

DOUBLET (1) 1.1 % (BM Fe³⁺)

AMPLITUDE,,427.9568
 ISOMER SHIFT,,0.4225
 Q. SPLITTING,,0.2946
 LINE WIDTH,,0.4656

Parametry experimentu:

• Složení separační suspenze	-	100 mg směsi + přidáno 400 ml vody
• Počáteční koncentrace fází ve vzorku	-	50 % Fe ₃ O ₄ , 50 % Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃
• Doba trvání experimentu	-	20 minut
• Rychlost přečerpávání	-	14,7 l/min. (stupeň 4)

Úspěšnost separace : $U = 93,8 \%$

4.1.2. Experiment č. 2 (SM12)

V případě suspenze složené z částic hematitu a magnetitu (*obr. 18*) se ukázalo, že i slabě feromagnetické částice dokáží účinně reagovat na magnetické pole magnetického prvku. V důsledku toho byla úspěšnost separace magnetitu nižší než v předchozím experimentu ($U = 59,8 \%$). Obdobné experimenty se stejným složením separační suspenze byly provedeny již během mé bakalářské práce. Během těchto experimentů bylo dosaženo až 81 % úspěšnosti separace. Porovnáním těchto dvou

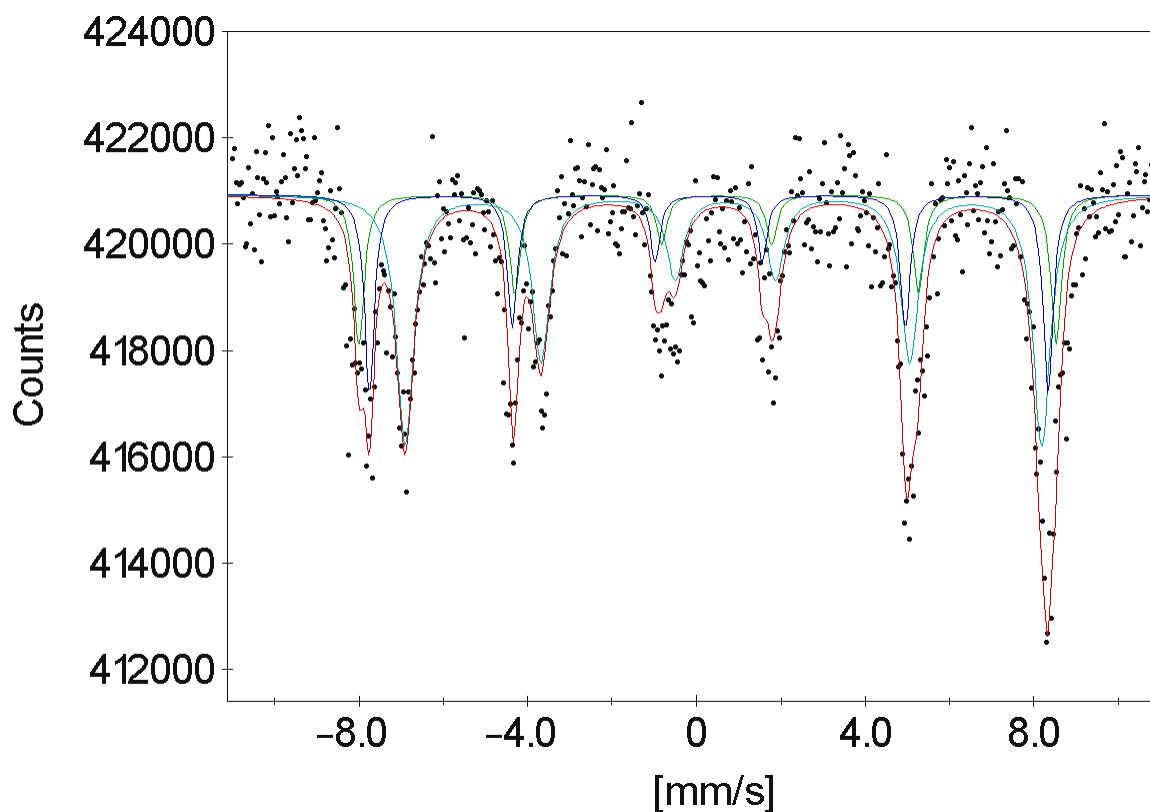
rozdílných výsledků lze dojít k závěru, že v případě separace směsí materiálů, které nemají značně rozdílné typy magnetismu, velmi záleží na parametrech, při kterých experiment proběhl. V tomto případě byl největší rozdíl oproti dřívějšímu experimentu prezentovanému v bakalářské práci [1] v gradientu magnetického pole vytvářeného magnetickým prvkem. Ten byl totiž v případě experimentů v rámci diplomové práce větší, než v případě bakalářské práce. Z tohoto důvodu došlo k záchytu částic hematitu ve větší míře.

Uvedeny jsou i výsledky z OKHS, která byla v tomto experimentu použita. Vzhledem k tomu, že šlo o první testování a ladění metody OKHS, naměřené výsledky jsou zašuměné a naměřené hodnoty podléhaly vlivem nízkého snímaného napětí velkým chybám. OKHS byla značně ovlivněna nevhodným uchycením na hadici společně s čerpadlem. To mělo za následek nestabilitu světelného svazku laseru vlivem vibrací a vzhledem k velké citlivosti metody to do jisté míry znehodnotilo výslednou charakteristiku.

Interpretace naměřené charakteristiky OKHS u experimentu č. 2 je taková, že během prvních 40 vteřin dochází k přečerpání veškeré suspenze magnetickým separátorem (konstantní průběh). Poté dochází k přečerpávání již jednou přečerpané suspenze, kde došlo ke značnému úbytku částic magnetitu (strmý růst). Postupný nárůst hodnoty je již zapříčiněn pozvolným záchytem magnetitu na magnetickém jádře. Nakonec je vidět, že po zhruba šesté minutě experimentu je již trend prakticky konstantní. To značí, že separační proces již skončil.

Parametry experimentu:

• Složení separační suspenze	-	100 mg směsi + přidáno 400 ml vody
• Počáteční koncentrace fází ve vzorku	-	50 % Fe_3O_4 , 50 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
• Doba trvání experimentu	-	20 minut
• Rychlost přečerpávání	-	14,7 l/min. (stupeň 4)



(Obr. 18) Spektrum tepelného rozkladu Berlínské modři SM12

MIXED M+Q 24,9 % (Fe_3O_4)

AMPLITUDE,552.4708 (0.00000)
 ISOMER SHIFT,0.2930
 MAGN. FIELD [T],49.9120
 Q. SPLITTING,0.0000
 LINE WIDTH,0.2815

MIXED M+Q (2) 55,1 % (Fe_3O_4)

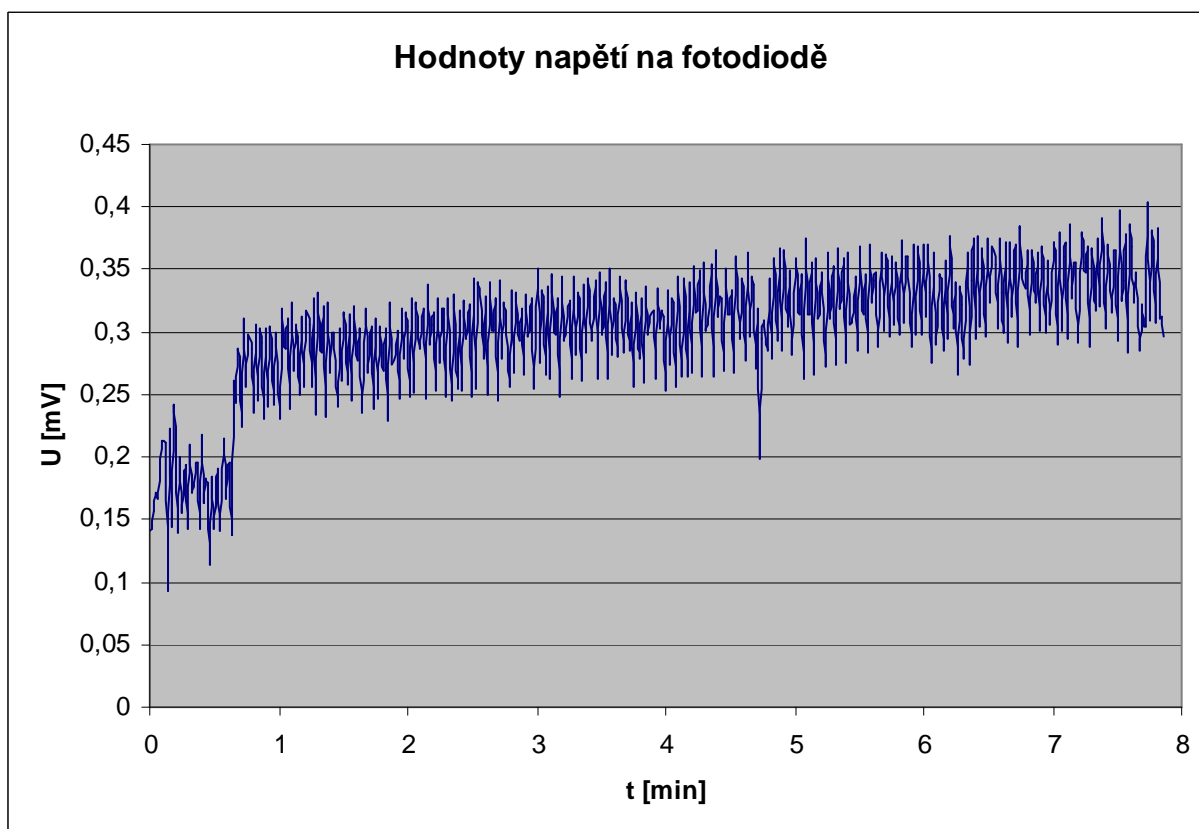
AMPLITUDE,1222.0116 (0.00000)
 ISOMER SHIFT,0.6637
 MAGN. FIELD [T],46.8108
 Q. SPLITTING,-0.0471
 LINE WIDTH,0.4950

MIXED M+Q 24,9 % ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

AMPLITUDE,445.0833
 ISOMER SHIFT,0.3726
 MAGN. FIELD [T],51.2819
 Q. SPLITTING,-0.2163
 LINE WIDTH,0.3011

Úspěšnost separace : $U = 59,8 \%$

Výsledek optické kontroly hustoty suspenze:



4.2. Separace magnetických částic ze směsí vzniklých tepelným rozkladem prekurzoru v pevné fázi.

V této části experimentů byla aplikována magnetická separace na směsích, jejíž příprava nespočívala v pouhém smíchání částic různých železo obsahujících nanomateriálů, ale vznikly tepelným rozkladem prekurzoru v pevné fázi (viz. část 3.7.). V průběhu experimentů se ovšem ukázalo, že během tepelného rozkladu prekurzoru dochází k sintraci vznikajících částic. To mělo za následek vznik aglomerátů, jejichž eliminace a tedy rozdělení na jednotlivé částice se ukázaly jako nesnadný úkol. I přes použití několika metod přípravy separační směsi byla úspěšnost magnetické separace velice nízká.

Nejprve byl materiál ručně podrcen v achátové mističce. Po neúspěchu byl použit planetární mlýnek, v němž byl materiál mlet při čtyřstech otáčkách za minutu po dobu dvaceti minut (10 minut mletí levostranné, 10 minut mletí pravostranné). V dalším experimentu byl vzorek rozmíchán do tekuté suspenze a dispergován po dobu 20 minut. Žádná z těchto metod se ovšem neukázala jako efektivní. Zvýšená úspěšnost separace byla zaznamenána až po dlouhodobém mletí po dobu 24 hodin, jehož následkem ovšem došlo k transformaci maghemitu na magnetit. I po tomto, dle mého názoru, úspěšném experimentu je ovšem nutno konstatovat, že praktické využití této metody získávání magnetických fází polymorfů oxidu železitého je sporné. Zřejmě by vyžadovalo cílené působení značné mechanické síly působící na materiál, aniž by došlo ke strukturním změnám materiálů. Nepovažuji tedy tuto aplikaci magnetické separace za příliš vhodnou.

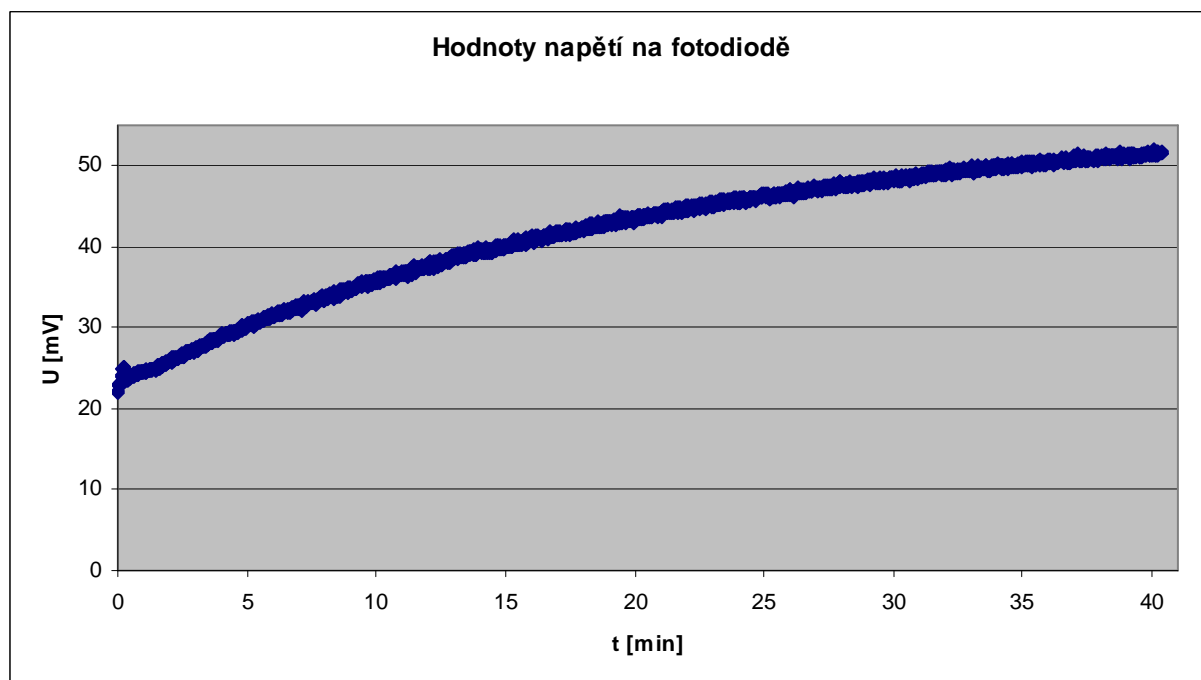
Pro separační experimenty byly zvoleny polymorfní směsi oxidu železitého připravené tepelným rozkladem dvou prekurzorů. Nejprve byla použita Berlínská modř, na níž byly aplikovány všechny výše popsané postupy, a poté byla použita směs vzniklá tepelným rozkladem šťavelanu železnatého. Na druhou zmíněnou směs bylo aplikováno, vzhledem k neúčinnosti ostatních postupů, jen dlouhodobé mletí v planetárním mlýnku.

4.2.1. Experiment č. 1 (SM13a)

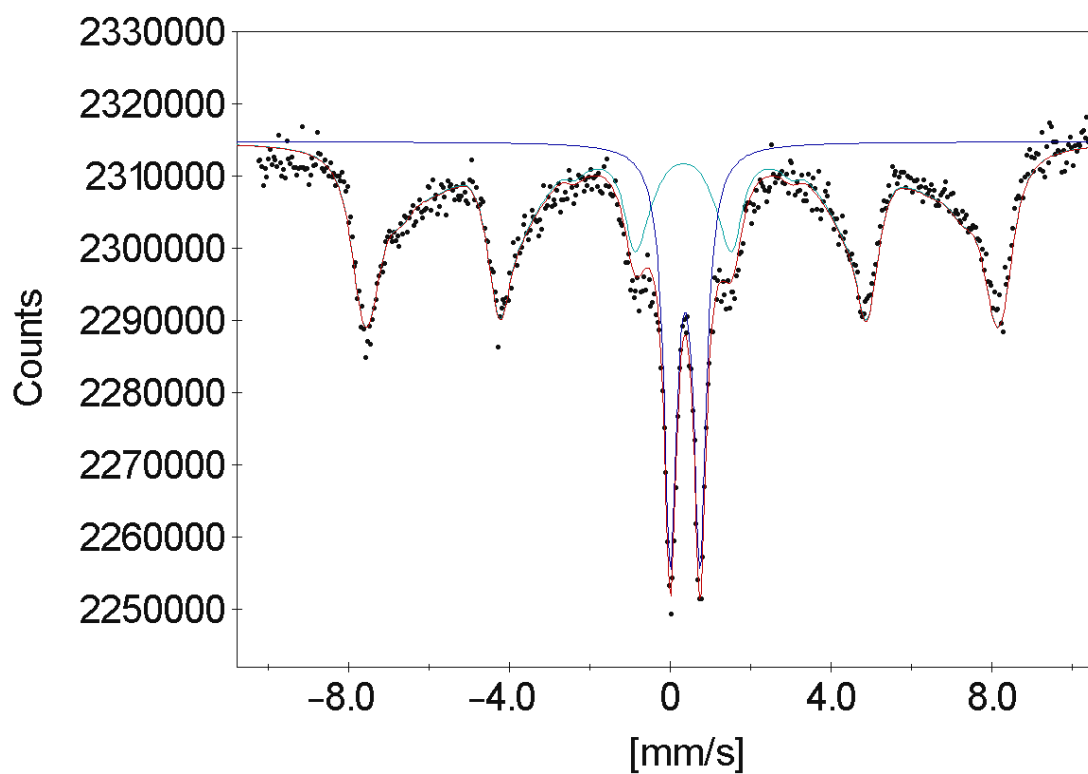
V tomto úvodním experimentu se separační suspenze skládala ze směsi γ -fáze a β -fáze Fe_2O_3 získané tepelným rozkladem $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Po navážení určitého množství vzorku bylo provedeno drcení vzniklé směsi v achátové misce. Poté byla tato směs smíchána s vodou. Dále byla vystavena sonifikaci a následně podrobena separačnímu procesu. Doba tohoto procesu byla upravena podle zobrazovaných dat OKHS (*obr. 19*). Již ze získaných dat během experimentu byly vyvozeny závěry, že separační proces probíhá pomaleji než se předpokládalo. To ukazovalo na předpoklad, že se nepodařilo aglomeráty rozbít a proto se paramagnetická β -fáze separovala společně s ferimagnetickou γ -fází. Po provedení Mössbauerovy spektroskopie (*obr. 20*) se toto potvrdilo a rozdíl ve spektrech nebyl větší, než možná chyba ve stanovení relativní plochy subspektra.

Parametry experimentu:

• Složení separační suspenze	- 100 mg směsi + přidáno 400 ml vody
• Počáteční koncentrace fází ve vzorku	- 73,1 % γ -Fe ₂ O ₃ , 26,9 % β -Fe ₂ O ₃
• Doba trvání experimentu	- 40 minut
• Rychlost přečerpávání	- 14,7 l/min. (stupeň 4)



(Obr. 19) Charakteristika naměřená OKHS při separaci vzorku SM13a



(Obr. 20) Spektrum odseparovaného vzorku SM13a vzniklého tepelným rozkladem Berlínské modři

DOUBLET (1) 25,8 % (α-Fe₂O₃)	MIXED M+Q (1) 74,2 % (γ-Fe₂O₃)
AMPLITUDE, 33400.6526	AMPLITUDE, 4977.7637
ISOMER SHIFT, 0.3062	ISOMER SHIFT, 0.3675
Q. SPLITTING, 0.7362	MAGN. FIELD [T], 44.3355
LINE WIDTH, 0.3812	Q. SPLITTING, -0.0299
	LINE WIDTH, 0.6067
	SMOOTHING FACTOR, 0.7486

Úspěšnost separace : U = 4,1 %

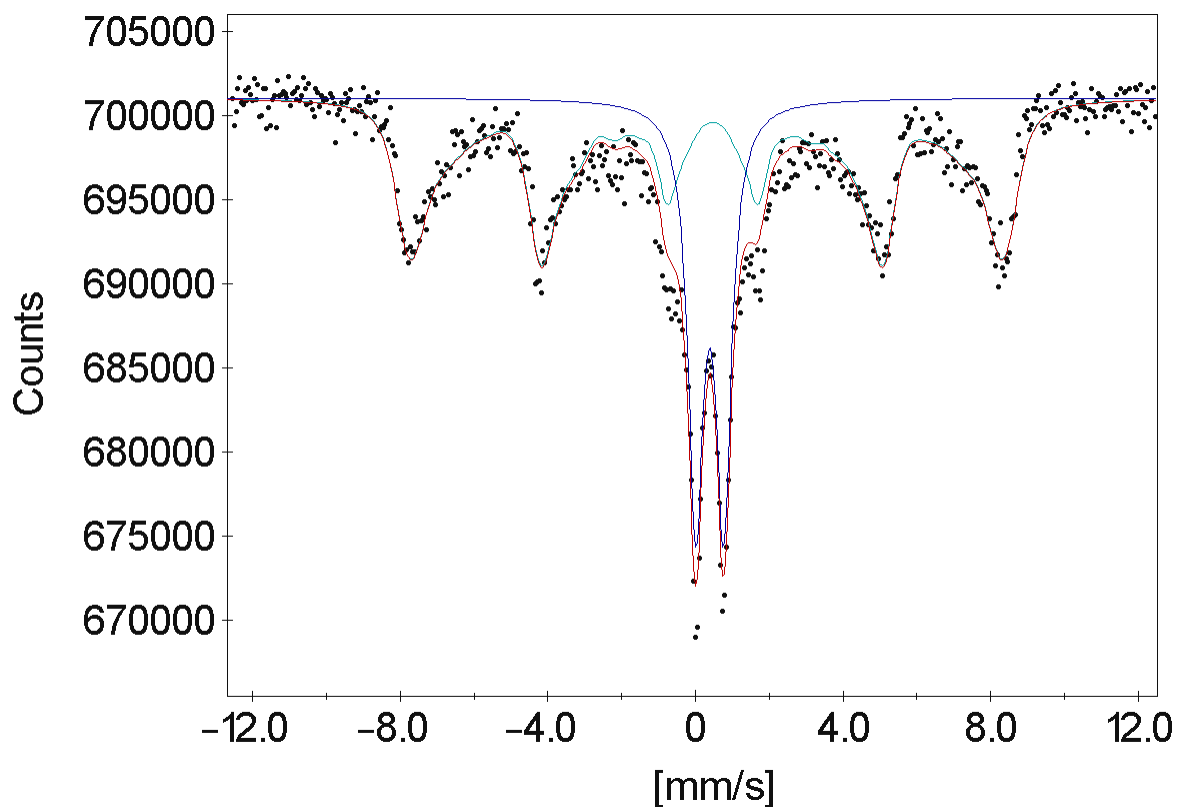
4.2.2. Experiment č. 2 (SM13b)

V tomto experimentu jsem testoval možnost odstranění aglomerátů pomocí mletí v kulovém mlýnku. K experimentu opět posloužila směs připravená tepelným rozkladem $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Mletí bylo provedeno při 400 otáčkách za minutu po dobu 10 minut při levotočivém mletí a poté opět 10 minut při pravotočivém mletí. Po vyjmutí mlecí hlavy se ukázalo, že při mletí materiálu dochází ke značnému usazování na stěnách mlecí hlavy a na povrchu achátových kuliček. Pro extrakci potřebného množství je proto důležité zajistit dostatečnou navážku materiálu pro mletí.

Následně byla smícháním směsi s vodou vytvořena suspenze, která byla podrobena sonifikaci po dobu 3 minut. Jak je z naměřených výsledků patrné, ani mletí v planetárním mlýnku nebylo dostatečně účinné natolik, aby tvrdé aglomeráty odstranilo. Výsledky se tedy téměř shodovaly s předcházejícím experimentem a změna ve spektru byla opět v rámci chyby Mössbauerovy spektroskopie (*obr. 21*). Charakteristika z optické kontroly hustoty suspenze byla téměř shodná s charakteristikou z experimentu č.1, proto v tomto případě odkazuji na předchozí experiment. Doba separace byla zkrácena na polovinu.

Parametry experimentu:

• Složení separační suspenze	- 100 mg směsi + přidáno 400 ml vody
• Počáteční koncentrace fází ve vzorku	- 73,1 % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 26,9 % $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$
• Doba trvání experimentu	- 20 minut
• Rychlost přečerpávání	- 14,7 l/min. (stupeň 4)
• Doba mletí	- 20 minut
• Počet otáček mlýnku	- 400 rpm



(Obr. 21) Spektrum odseparovaného vzorku SM13b vzniklého tepelným rozkladem Berlínské modři

DOUBLET (1) 25,3 % (β-Fe₂O₃)	MIXED M+Q (1) 74,7 % (γ-Fe₂O₃)
AMPLITUDE,19143.4526	AMPLITUDE,4977.7637
ISOMER SHIFT,0.3787	ISOMER SHIFT,0.3779
Q. SPLITTING,0.7555	MAGN. FIELD [T],43.8133
LINE WIDTH,0.5005	Q. SPLITTING,-0.1621
	LINE WIDTH,0.6067
	SMOOTHING FACTOR,10.0572

Úspěšnost separace : U = 5,9 %

4.2.3. Experiment č. 3 (SM14a)

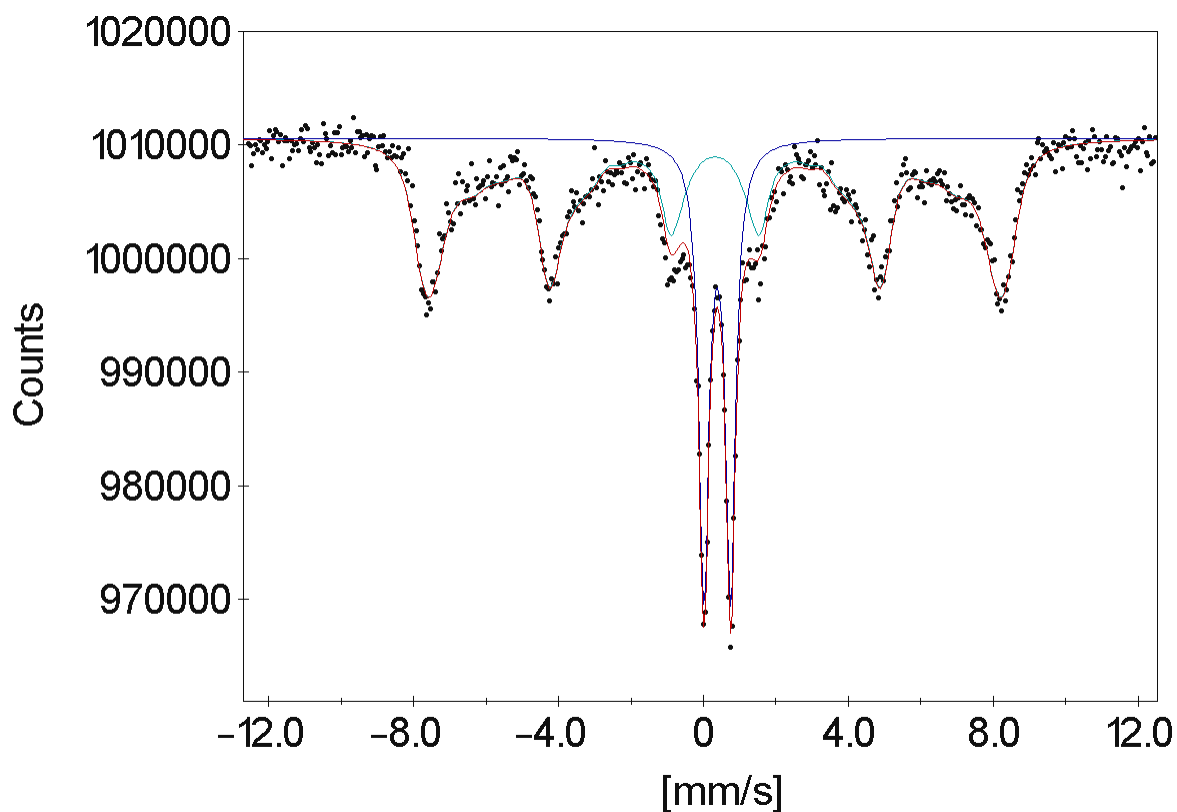
V tomto experimentu byl otestován další způsob odstranění aglomerátů ve směsi polymorfů oxidu železitého. Nejprve se vytvořila suspenze ve vodě a poté byla vystavena dispergaci při otáčkách 16000 rpm po dobu 20 minut. Bezprostředně po dispergaci proběhnul separační proces, který se ovšem po vyhodnocení ukázal jako neúspěšný.

Vlivem dispergace se suspenze zahřála na poměrně vysokou teplotu, tudíž křivka optické kontroly hustoty suspenze byla značně ovlivněna zvýšeným tepelným pohybem částic v suspenzi. Jakmile suspenze během separačního procesu začala chladnout, tepelný pohyb těchto částic se zpomalil a ke zkreslení měřených údajů již nedocházelo.

Úspěšnost separace v tomto experimentu byla stejně jako v předcházejících experimentech v rámci chyby měřicí metody (spektrum *obr. 22*).

Parametry experimentu:

• Složení separační suspenze	- 100 mg směsi + přidáno 400 ml vody
• Počáteční koncentrace fází ve vzorku	- 70,9 % γ -Fe ₂ O ₃ , 29,1 % β -Fe ₂ O ₃
• Doba trvání experimentu	- 20 minut
• Rychlost přečerpávání	- 14,7 l/min. (stupeň 4)
• Dispergace	- 16000 rpm po dobu 20 minut



(Obr. 22) Spektrum odseparovaného vzorku SM14a vzniklého tepelným rozkladem Berlínské modři

DOUBLET (1) 27.6 % (β -Fe₂O₃)

AMPLITUDE, 20387.0329
 ISOMER SHIFT, 0.3737
 Q. SPLITTING, 0.7347
 LINE WIDTH, 0.3287

MIXED M+Q (1) 72.4 % (γ -Fe₂O₃)

AMPLITUDE, 4977.7637
 ISOMER SHIFT, 0.3100
 MAGN. FIELD [T], 44.8852
 Q. SPLITTING, -0.0071
 LINE WIDTH, 0.6067
 SMOOTHING FACTOR, 8.5273

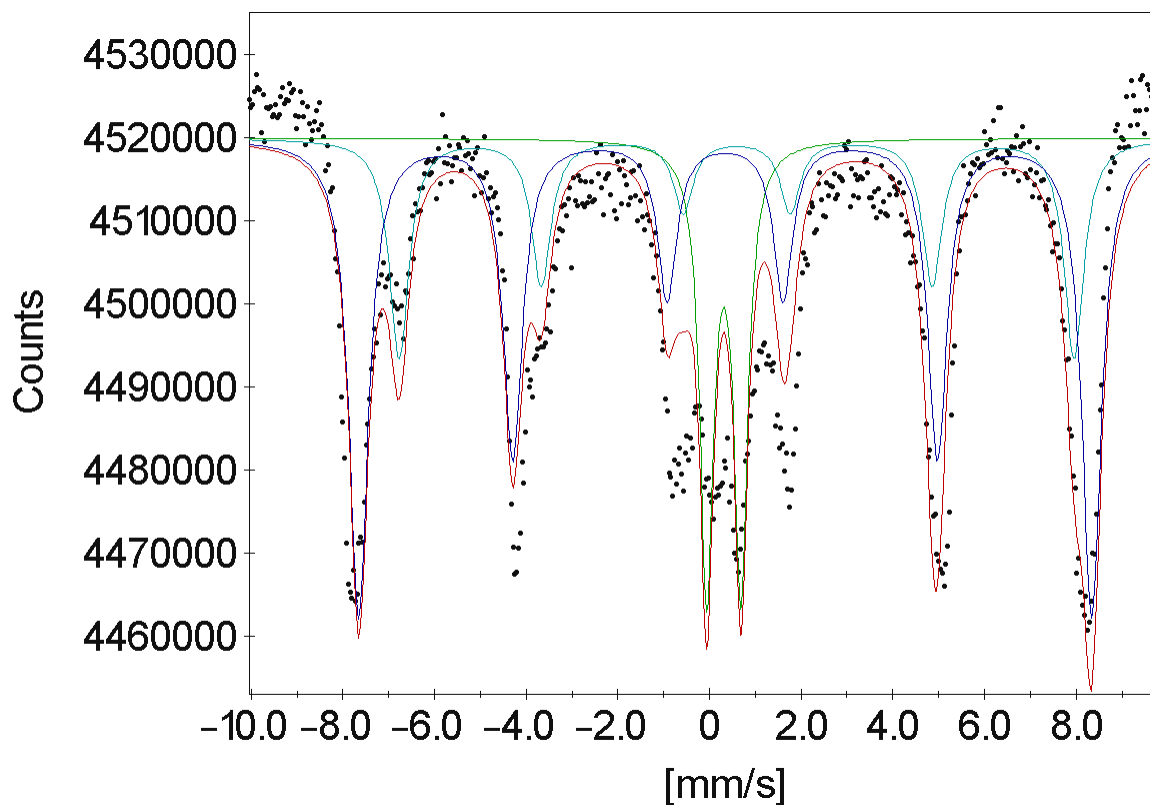
Úspěšnost separace : U = 5,15 %

4.2.4. Experiment č. 4 (SM16)

V tomto experimentu byl vzorek z tepelného rozkladu Berlínské modři podroben mletí v planetárním mlýnku po dobu 24 hodin. Oproti experimentu č.2 byla v tomto případě zvýšena navážka materiálu na dvojnásobek. Po uplynutí doby mletí byl materiál smíchán s vodou a rozdispergován do homogenní směsi, která byla poté ještě po dobu 3 minut vystavena sonifikaci. Vzniklá suspenze byla zředěna s vodou na požadované množství a nalita do magnetického separátoru, kde proběhla magnetická separace. Doba experimentu byla zkrácena z obvyklých 20 minut na 10 minut. Po extrakci a proměření odseparovaného materiálu pomocí Mössbauerovy spektroskopie (obr. 23) bylo zjištěno, že účinnost separace byla několikanásobně vyšší než v předchozích experimentech. Vlivem strukturálních změn materiálu způsobených dlouhodobým mletí ovšem došlo k transformaci původního maghemitu na magnetit.

Parametry experimentu:

• Složení separační suspenze	- 200 mg směsi + přidáno 400 ml vody
• Počáteční koncentrace fází ve vzorku	- 70,9 % γ -Fe ₂ O ₃ , 29,1 % β -Fe ₂ O ₃
• Doba trvání experimentu	- 20 minut
• Rychlost přečerpávání	- 14,7 l/min. (stupeň 4)
• Dispergace	- 13000 rpm po dobu 10 minut
• Mletí v planetárním mlýnku	- 250 rpm po dobu 24 hodin



(Obr. 23) Spektrum odseparovaného vzorku SM16 vzniklého tepelným rozkladem Berlínské modři a pomletím po dobu 24 hodin

MIXED M+Q (1) 55,6 % (Fe_3O_4)

AMPLITUDE, 15279.5268
 ISOMER SHIFT, 0.3467
 MAGN. FIELD [T], 49.6970
 Q. SPLITTING, -0.0002
 LINE WIDTH, 0.5071

MIXED M+Q (2) 25,9 % (Fe_3O_4)

AMPLITUDE, 7122.9494
 ISOMER SHIFT, 0.5981
 MAGN. FIELD [T], 45.7637
 Q. SPLITTING, -0.0032
 LINE WIDTH, 0.5152

DOUBLET (1) 18,5 % ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

AMPLITUDE, 30471.9817
 ISOMER SHIFT, 0.3180
 Q. SPLITTING, 0.7461
 LINE WIDTH, 0.3581

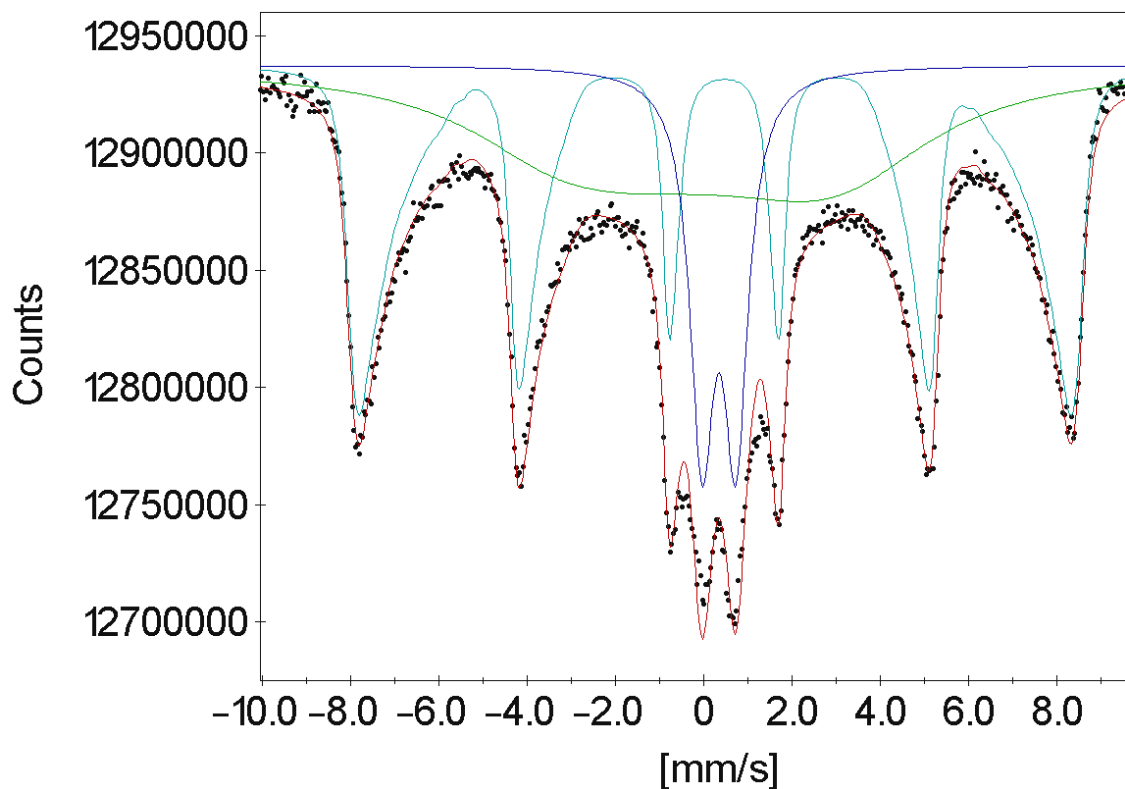
Úspěšnost separace : $U = 36,4\%$

4.2.5. Experiment č. 5 (SM18)

V tomto experimentu byly parametry nastaveny shodně jako v experimentu číslo čtyři, jako materiál pro magnetickou separaci byl ovšem použit vzorek připravený tepelným rozkladem šřavelanu železnatého. Oproti vzorku z tepelného rozkladu Berlínské modři zde byly přítomny jiné železo obsahující materiály (viz. kapitola 2.7.2). Po pomletí byl ve výsledném vzorku identifikován pouze hematit a to v superparamagnetickém stavu (přítomnost struktury hematitu byla ověřena pomocí nízkoteplotní Mössbauerovy spektroskopie (Obr. 25); (12,8 % dubletu) a v magneticky uspořádaném stavu (87,2% sextetu). Jednalo se tedy o poměrně širokou distribuci velikosti částic. Poté byl takto připravený hematit rozdispergována a podrobena separaci. Výsledkem byl úbytek superparamagnetické fáze ve prospěch magneticky uspořádaného hematitu. Tedy jako první se odseparovávaly větší částice hematitu (Obr. 24). Vzhledem k tomu, že se v separační směsi nacházel pouze hematit, nebyla u tohoto experimentu počítána úspěšnost separace.

Parametry experimentu:

• Složení separační suspenze	- 200 mg směsi + přidáno 400 ml vody
• Počáteční koncentrace fází ve vzorku	- 76,8 % γ -Fe ₂ O ₃ , 20 % α -Fe ₂ O ₃
• Doba trvání experimentu	- 20 minut
• Rychlost přečerpávání	- 14,7 l/min. (stupeň 4)
• Dispergace	- 13000 rpm po dobu 10 minut
• Mletí v planetárním mlýnku	- 250 rpm po dobu 24 hodin



(Obr. 24) Spektrum odseparovaného vzorku SM18 vzniklého tepelným rozkladem Štavelanu železnatého a pomletím po dobu 24 hodin

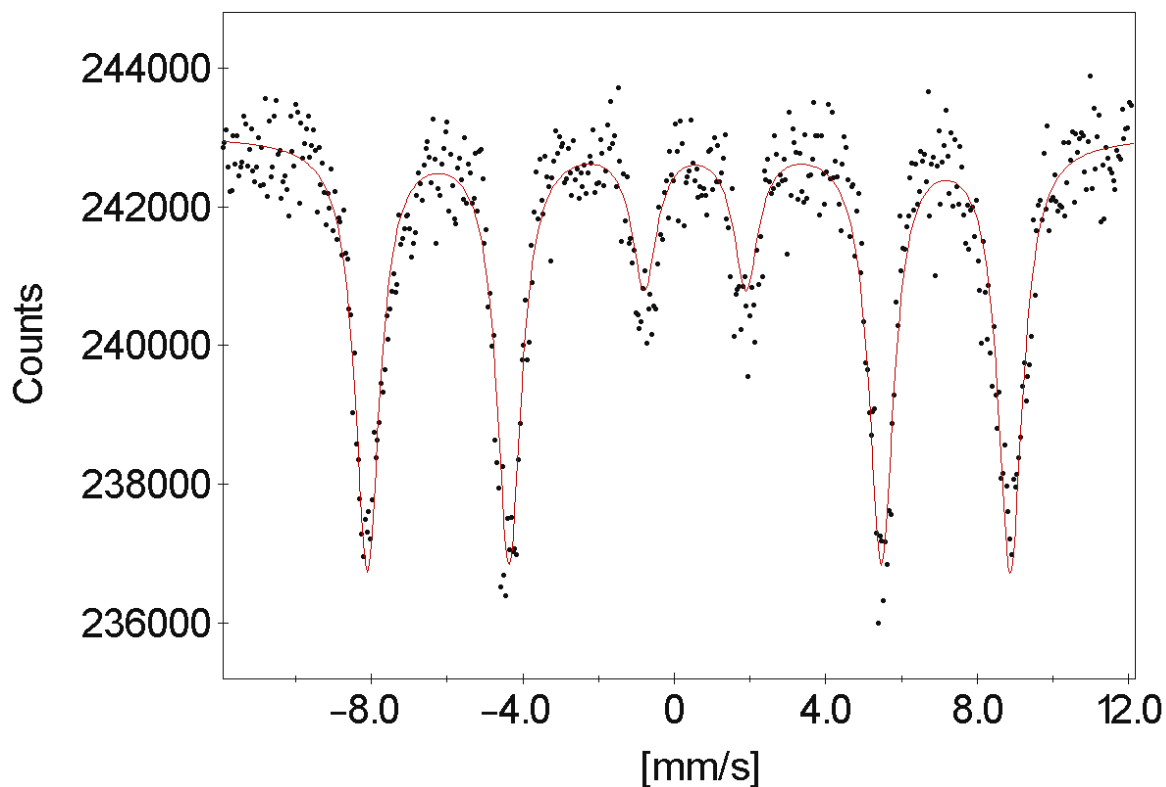
MIXED M+Q(1) 43,1 % (α -Fe₂O₃) MIXED M+Q(2) 40,7 % (α -Fe₂O₃)

AMPLITUDE, 33590.7084
 ISOMER SHIFT, 0.3662
 MAGN. FIELD [T], 47.2130
 Q. SPLITTING, -0.2056
 LINE WIDTH, 0.3162
 SMOOTHING FACTOR, 2.7494

AMPLITUDE, 66766.7420
 ISOMER SHIFT, 0.1787
 MAGN. FIELD [T], 21.0019
 Q. SPLITTING, -0.3242
 LINE WIDTH, 5.0102

DOUBLET (1) 16,3 % (α -Fe₂O₃ SP)

AMPLITUDE, 160407.0679
 ISOMER SHIFT, 0.3520
 Q. SPLITTING, 0.7689
 LINE WIDTH, 0.6556



(Obr. 25) Nízkoteplotní spektrum odseparovaného vzorku SM18 vzniklého tepelným rozkladem Šřavelanu železnatého a pomletím po dobu 24 hodin

4.3. Magnetická separace podle velikosti částic

Další série experimentů spočívala v pokusech separovat magnetické částice podle jejich velikosti. Vycházelo se z předpokladu, že větší částice (či shluky částic tvořících aglomeráty) budou s magnetickým prvkem reagovat silněji než samostatné nanočástice. Díky tomu by mělo docházet při prvních přečerpávacích cyklech k záchytu větších částic a teprve poté k záchytu menších částic. V těchto experimentech tedy bylo snahou využít hydrodynamických vlastností protékající suspenze natolik, aby bylo možno magneticky zachytávat částice podle velikosti či stupně aglomerace.

Materiálem pro tyto experimenty byl čistý magnetit (označení Magnetpigment 345 BASF). Pro vyhodnocení distribuce velikosti částic ve vzorcích posloužila metoda DLS (viz kapitola 3.4.). Jako kritérium pro vyhodnocování byla zvolena intenzita naměřených píků příslušejících daným distribucím velikosti částic. Vzhledem k tomu, že jak separační proces, tak měření pomocí DLS se uskutečnily v kapalné suspenzi, po

odseparování vzorku nedocházelo k jeho sušení, ale vzorek byl ponechán ve formě suspenze. Tímto způsobem vznikly dva vzorky. Jeden byl označen jako odseparovaný (zachycený materiál na magnetickém jádře) a druhý jako cílový (koloidní suspenze částic nezachycených na magnetickém jádře). Přítomnost větších částic byla očekávána v odseparovaném vzorku a naopak ve vzorku výsledném byla očekávána přítomnost částic menších.

Jak se po vyhodnocení prvního experimentu ukázalo, samotný separační proces značnou mírou přispíval k aglomeraci částic a tedy po změření se oba vzorky, co do velikostní distribuce obsažených částic, jevíly jako shodné. Z důvodu aglomerace během separačního procesu bylo v dalším experimentu změněno složení suspenze tím, že byla zvýšena viskozita prostředí vmícháním viskózní kapaliny glycerolu. Glycerol neboli glycerin je hygroskopická bezbarvá kapalina [15]. Glycerol je rozpustný ve vodě, takže při vhodně použitém poměru glycerolu a vody lze získat homogenní kapalinu s požadovanou viskozitou. Po vyhodnocení výsledků se tento experiment ukázal jako úspěšný.

Ve třetím experimentu byl glycerol nahrazen Tweenem 20 [16]. Tato kapalina byla zředěna s vodou ve stejném poměru jako v případě glycerolu a společně s navážkou magnetitu tvořila separační směs. Po vystavení dispergaci při vysokých otáčkách ovšem tato suspenze začala značně pěnit a dispergace musela být přerušena. Po provedení magnetické separace byl odseparovaný i cílový vzorek proměřeny pomocí DLS a byla provedena statistika velikosti částic podle intenzit naměřených píků (někdy naměřen pouze jeden). Výsledky ovšem ukazují, že bez rozdispergování shluků částic nelze magnetickou separaci podle velikosti účinně provést.

4.3.1. Experiment č. 1

Parametry tohoto úvodního pokusu byly nastaveny obdobně, jako by šlo o směs částic o různých magnetických vlastnostech. Rozdíl byl v tom, že doba separace se již nedala tak jednoduše řídit podle výstupu OKHS. Jelikož se jednalo o čistý magnetit (tedy silně magnetický materiál), doba trvání separačního procesu byla určena experimentálně. Změřeno bylo několik výsledků (*viz. Tabulka č. 1*), jejichž výsledky

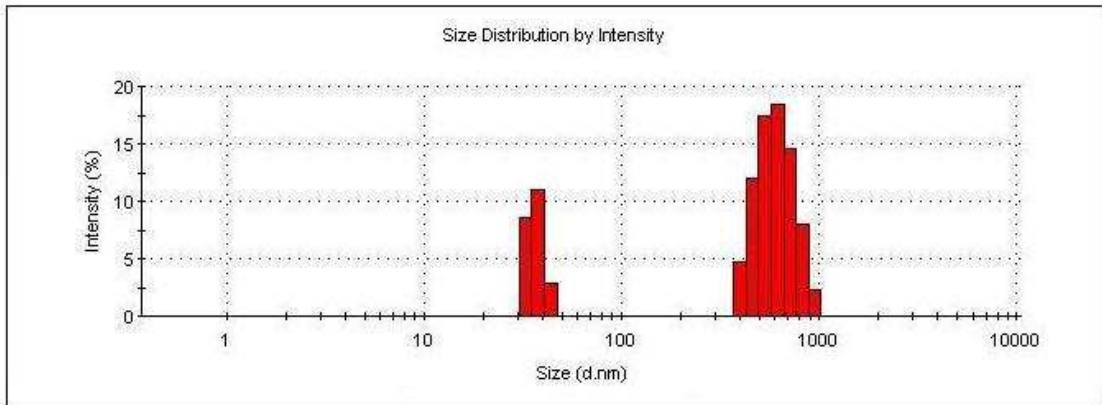
byly vzhledem k velice rychlé sedimentaci rozdílné. Pro oba vzorky (cílový a odseparovaný) byla proto vypočítána průměrná velikost částic určená metodou DLS. Jak je z naměřených hodnot vidět, kvalitativní rozdíl mezi vzorky není příliš patrný. Tento experiment tedy považuji za neúspěšný.

Tabulka č. 1 Naměřená velikost částic

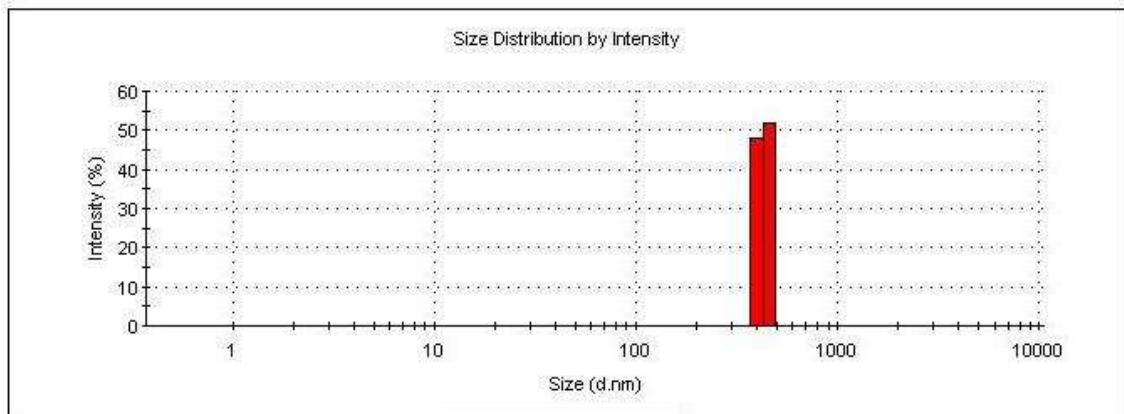
Vzorek	Pík 1		Pík 2	
	Velikost (nm)	Intenzita (%)	Velikost (nm)	Intenzita (%)
Odseparovaný 1	411	100	-----	-----
Odseparovaný 2	608,4	77,5	36,6	22,5
Odseparovaný 3	686,9	59,9	8,3	40,1
Odseparovaný 4	447,5	83,8	28,2	16,2
Výsledný 1	411,1	100	-----	-----
Výsledný 2	283,5	100	-----	-----
Výsledný 3	428,6	100	-----	-----
Výsledný 4	535,9	100	-----	-----

Průměrná velikost částic v odseparovaném vzorku : 421,29 nm

Průměrná velikost částic ve výsledném vzorku : 414,775 nm



(Obr. 26) Histogram distribuce velikosti částic ve vzorku Odseparovaný 2



(Obr. 27) Histogram distribuce velikosti částic ve vzorku Výsledný 3

4.3.2. Experiment č. 2

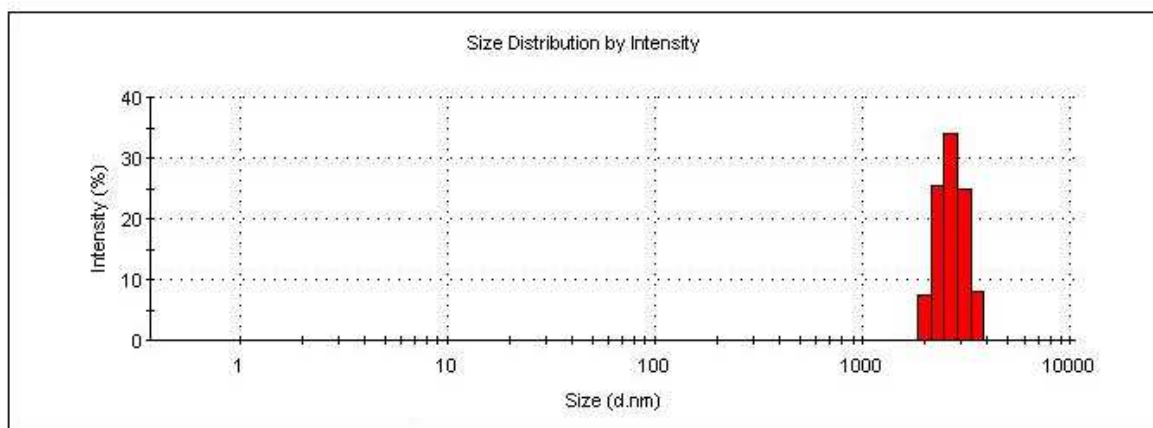
V tomto experimentu bylo do separační suspenze (voda + magnetit) přimíchána viskózní kapalina glycerol. Koncentrace glycerolu ve vodě byla 10 %, tedy viskozita výsledného vzorku byla 1,67 mPa.s [17]. Výsledkem zvýšení viskozity separační suspenze byla účinná separace částic podle jejich velikosti (viz. Tabulka č. 2). Jako doplňující změření vzorku byla provedena SEM cílového vzorku (obr. 30). Z Obrázku je patrné, že při vysychání mají částice tendenci tvořit shluky. Parametry měření byly shodné s předchozím experimentem. Z naměřených charakteristik byly opět vypočítány průměrné hodnoty pro velikost částic obsažených v odseparovaném a cílovém vzorku.

Tabulka č. 2 Naměřená velikost částic

Vzorek	Pík 1		Pík 2 ⁵	
	Velikost (nm)	Intenzita (%)	Velikost (nm)	Intenzita (%)
Odseparovaný 1	2812	100	-----	-----
Odseparovaný 2	2704	100	-----	-----
Odseparovaný 3	4557	100	-----	-----
Odseparovaný 4	3524	100	-----	-----
Výsledný 1	127,3	100	-----	-----
Výsledný 2	6,5	100	-----	-----
Výsledný 3	191,2	100	-----	-----
Výsledný 4	340,1	100	-----	-----

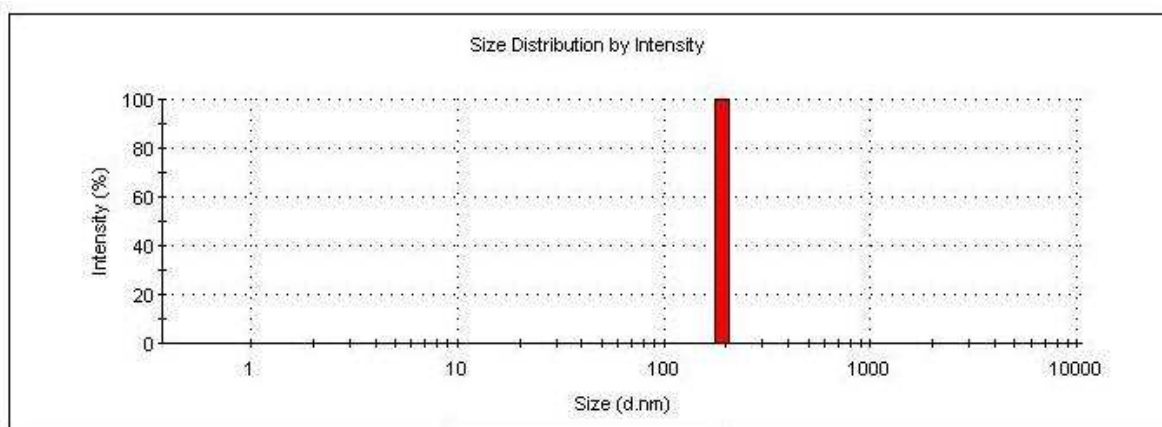
Průměrná velikost částic v odseparovaném vzorku : 3399,3 nm

Průměrná velikost částic ve výsledném vzorku : 166,3 nm

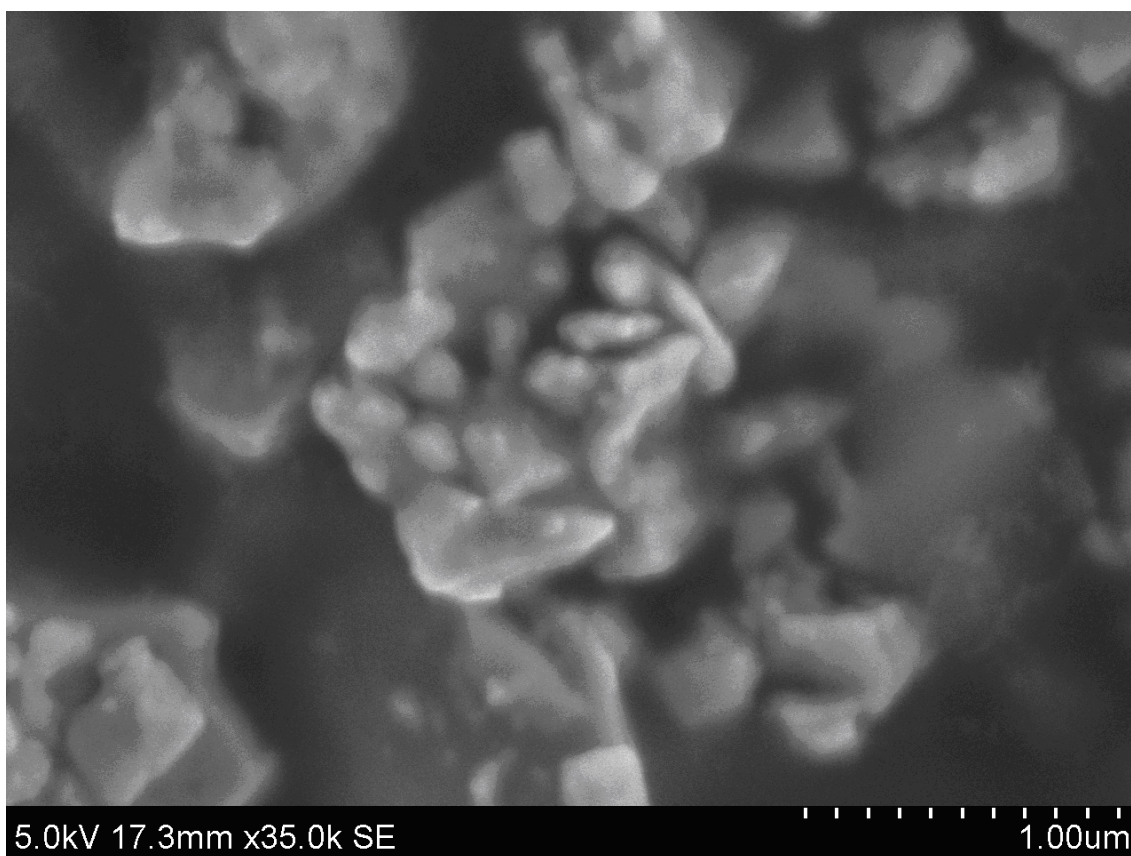


(Obr. 28) Histogram distribuce velikosti částic ve vzorku Odseparovaný 2

⁵ Tento pík nebyl u žádného vzorku naměřen



(Obr. 29) Histogram distribuce velikosti částic ve vzorku Výsledný 3



(Obr. 30) SEM snímek částic magnetitu, které nebyly zachyceny magnetickým prvkem.

4.3.3. Experiment č. 3

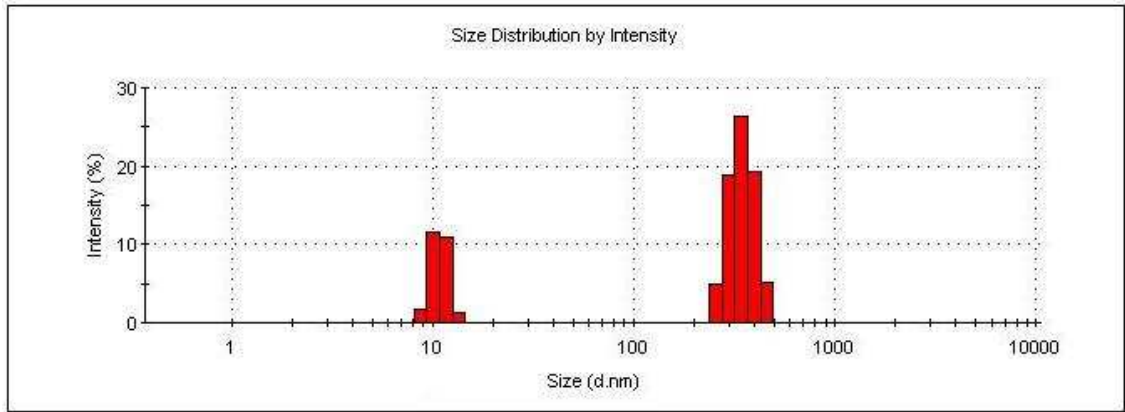
Zde byla otestována alternativa k viskózní kapalině glycerolu. Vzniklá směs magnetitu, tweenu a vody ovšem při dispergaci velice silně pěnila. Nedostatečné rozdispergování směsi se negativně projevilo na vzorku (viz. Tabulka č. 3). Po separačním procesu byl oproti předchozímu experimentu výsledný vzorek daleko řidší i přesto, že doba separace zůstala stejná. Nárůst objemu odseparovaného vzorku tedy znamenal, že v suspenzi byla velká část částic aglomerovaných. Vzhledem k rychlé sedimentaci se ovšem pomocí metody DLS nepodařilo tyto částice detekovat.

Tabulka č. 3 Naměřená velikost částic

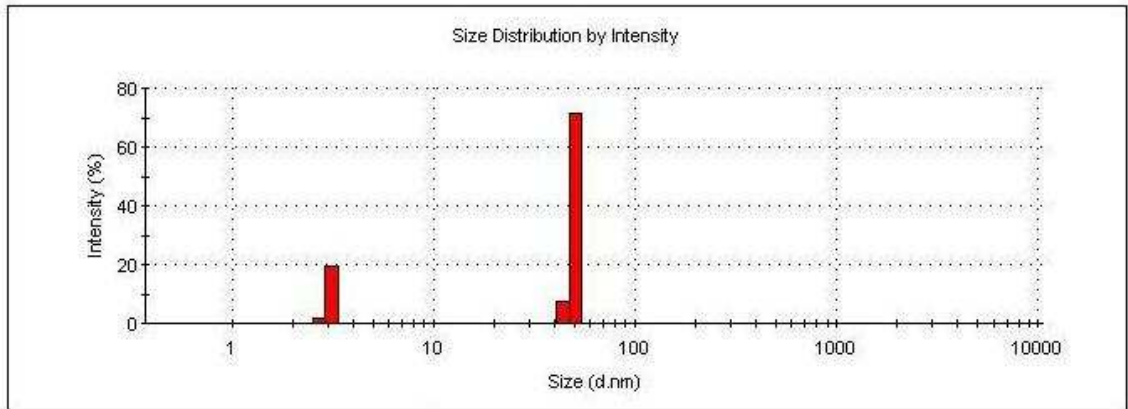
Vzorek	Pík 1		Pík 2	
	Velikost (nm)	Intenzita (%)	Velikost (nm)	Intenzita (%)
Odseparovaný 1	346,4	74,6	10,8	25,4
Odseparovaný 2	345,1	77	8,4	23
Odseparovaný 3	233,8	76,6	9,1	23,4
Odseparovaný 4	308	86,9	5,7	13,1
Výsledný 1	8,6	62,5	405	37,5
Výsledný 2	8,7	70,2	288	29,8
Výsledný 3	50,1	79	3,1	21
Výsledný 4	184,8	82	27	18

Průměrná velikost částic v odseparovaném vzorku : 244,6 nm

Průměrná velikost částic ve výsledném vzorku : 92,9 nm



(Obr. 31) Histogram distribuce velikosti částic ve vzorku Odseparovaný 1



(Obr. 32) Histogram distribuce velikosti částic ve vzorku Výsledný 3

ZÁVĚR

Během této práce byly otestovány některé možné aplikace navrženého magnetického separátoru na železo obsahujících nanomateriálech. Cílem těchto experimentů bylo získání magnetické komponenty požadovaných vlastností. Tato práce se dá rozdělit do tří fází, přičemž každá je věnovaná jiné aplikaci.

Úvodní experimenty byly částečným navázáním na mou bakalářskou práci, kde jsem se zabýval separací částic z uměle vytvořených směsí α - Fe_2O_3 a Fe_3O_4 částic. V této práci byly experimenty rozšířeny o směs složenou z paramagnetické $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ a ferimagnetického Fe_3O_4 . Pro porovnání byl proveden pokus i se směsí α - Fe_2O_3 a Fe_3O_4 částic. Ukázalo se, že při zachování stejných parametrů experimentů dochází u směsi $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ a Fe_3O_4 k daleko vyšší účinnosti separace než u směsi α - Fe_2O_3 a Fe_3O_4 .

V další fázi experimentů byla magnetická separace opět prováděna na směsích železo obsahujících materiálů s odlišnými magnetickými vlastnostmi. Tyto směsi ovšem vznikly tepelným rozkladem prekurzorů v pevné fázi. Jako první byla použita $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, jejímž rozkladem došlo ke vzniku silně ferimagnetické γ - Fe_2O_3 a paramagnetické β - Fe_2O_3 . Poté byla použita směs vzniklá tepelným rozkladem $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Vlivem vysoké sintrace a aglomerace takto vzniklých částic se prokazatelná separace podařila až v okamžiku, kdy byl vzorek vystaven mletí po dobu 24 hodin. Vlivem tohoto mechanického procesu ovšem došlo k transformaci γ - Fe_2O_3 na Fe_3O_4 . Předěšlé experimenty s ultrazvukem, mletím v achátové mističce a dispergaci se ukázaly jako neúspěšné. Proto považuji magnetickou separaci takovýchto směsí, bez toho aby došlo ke změně fázového složení vzorku, za obtížně proveditelnou. V takovém případě by byla potřeba buď modifikace podmínek tepelného rozkladu, nebo přesně cílené mechanické rozmělnění aglomerátů.

Jako poslední aplikace byla testována magnetická separace částic podle jejich velikosti. Vycházela z myšlenky, že větší aglomerované částice se budou v hydrodynamickém prostředí magnetického separátoru izolovat dříve, než částice menší. Ukázalo se ovšem, že samotný proces separace přispívá k aglomeraci, zvláště pokud se jedná o silně magnetický materiál, jakým byl magnetit. Proto byla do separační směsi přimíchána viskózní kapalina, která izolovala jednotlivé částice a

nedovolovala jejich aglomeraci. Z použitých viskózních kapalin se nejvíce osvědčil glycerol, kdy při jeho použití došlo k odseparování větších shluků částic. Je ovšem nutné dodat, že naměřené výsledky pomocí metody DLS byly ovlivněny rychlou sedimentací větších částic a tedy docházelo k detekci na úkor jiných částic.

Podle mého názoru byly vytyčené cíle práce splněny. Věřím, že nejrůznějších aplikací magnetické separace železo obsahujících materiálů bude v budoucnu dále přibývat. Zde popsané aplikace mají potenciální využití za předpokladu, že jsou splněny nároky na vlastnosti vzorku, a to zejména v případě separace materiálů vzniklých tepelným rozkladem. Doufám tedy, že výsledky této práce budou přínosem při praktickém využití těchto procesů.

Seznam použité literatury:

- [1] SIGMUND, Michal. *Magnetická separace materiálů*. Olomouc, 2009. 45 s. Bakalářská práce. Univerzita Palackého. Dostupné z WWW: <http://theses.cz/id/aspiph/Bakalarska_prace.pdf>.
- [2] T. YAVUZ, Cafer, et al. *Low-Field Magnetic Separation of Monodisperse Fe₃O₄ Nanocrystals*. *SCIENCE*. 10.11.2006, Vol. 31, no. 5801, s. 964-967.
- [3] Y., JING, et al. *Blood progenitor cell separation from clinical leukapheresis product by magnetic nanoparticle binding and magnetophoresis*. *BIOTECHNOL BIOENG*. 15.4.2007, Vol. 96, no. 6, s. 54.
- [4] MOESER, GD, et al. *High-gradient magnetic separation of coated magnetic nanoparticles*. *AICHE JOURNAL*. Listopad 2004, vol. 50, no. 11, s. 2835-2848. ISSN 0001-1541, DOI: 10.1002/aic.10270.
- [5] LIBOR MACHALA. *Tepelné rozklady železo obsahujících sloučenin pohledem Mössbauerovy spektroskopie*. Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci (2008). [URL] http://www.upol.cz/fileadmin/user_upload/PrF-dokumenty/Vedecka_rada/Habilitace_a_profesury/ukon_hab_prof/Machala_Libor/Habilitacni_prace_Machala.pdf
- [6] ZBOŘIL, Radek, et al. *Iron(III) oxides from thermal processes-synthesis, structural and magnetic properties, Mossbauer spectroscopy characterization, and applications*. *CHEMISTRY OF MATERIALS*. 2011, vol. 14, no. 3, s. 969-982. Dostupný také z WWW: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cm0111074>>. ISSN 0897-4756, DOI: 10.1021/cm0111074.
- [7] Danno, T, *Formation mechanism of nano-crystalline β -Fe₂O₃ particles with bixbyite structure and their magnetic properties*, *Journal of Physics: Conference Series* 200 082003; Ed.; 2010. [URL] http://iopscience.iop.org/1742-6596/200/8/082003/pdf/1742-6596_200_8_082003.pdf
- [8] GUARDIA, Pablo, et al. *Tuning the Size, the Shape, and the Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles*. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY*. 20.11.2011, vol. 115, no. 2, s. 390-396. ISSN 1932-7447, DOI: 10.1021/jp1084982.
- [9] HEŘMÁNEK, Martin, ZBOŘIL, Radek. *Polymorphous Exhibitions of Iron(III) Oxide during Isothermal Oxidative Decompositions of Iron Salts: A Key Role of the Powder Layer Thickness*. *CHEMISTRY OF MATERIALS*. 2008, vol. 20, no. 16, s. 5284-5295. ISSN 0897-4756.
- [10] PECHOUŠEK, Jiří. *Základy programování v LabVIEW*. Olomouc : Vydavatelství UP, 2004. 88 s. ISBN 80-244-0800-7.

- [11] *Elektronový mikroskop*. In Wikipedia : the free encyclopedia [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-01-21]. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektronový_mikroskop>
- [12] ŠAFÁŘOVÁ, Klára. *SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE* [online]. Univerzita palackého (Olomouc) : Centrum pro výzkum nanomateriálů, 2009 [cit. 2011-01-21]. Dostupné z WWW: <http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf>.
- [13] ŠAFÁŘOVÁ, Klára. *TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE* [online]. Univerzita palackého (Olomouc) : Centrum pro výzkum nanomateriálů, 2009 [cit. 2011-01-21]. Dostupné z WWW: <http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_tem.pdf>.
- [14] GRUNDĚLOVÁ, Lenka. *Chování klubek Hyaluronanu v routocích s přísávkami kvartérních solí* [online]. Zlín, 2010. 78 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Zlíně. Dostupné z WWW: <dspace.knihovna.utb.cz/bitstream/handle/10563/13300/grundelova_2010_dp.pdf>.
- [15] *Glycerin.cz* [online]. 2011 [cit. 2011-03-14]. *Co je Glycerin?*. Dostupné z WWW: <<http://www.glycerin.cz/>>
- [16] *Sigma-Aldrich* [online]. c2011 [cit. 2011-03-29]. *TWEEN® 20*. Dostupné z WWW: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBRAND_KEY&N4=93773%7CSIGMA&N25=0&QS=ON&F=SPEC>.
- [17] SRBOVÁ, Veronika. *Studium přípravy nanočástic stříbra ve směsném prostředí voda-glycerol*. Olomouc, 2009. Bakalářská práce. Univerzita palackého

Seznam použitých symbolů a zkratk:

s	Velikost prostoru pro separaci
OKHS	Optická kontrola hustoty suspenze
*.lvm	Formát souboru s naměřenými daty
GPIOB	Datové rozhraní pro měřicí přístroje a zařízení
GPIOB-USB-HS	Převodník mezi rozhraním GPIOB a vysokorychlostním USB
emu/g	Magnetická susceptibilita v soustavě CGS
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
DLS	Dynamic light scattering (dynamický rozptyl světla)
rpm	Otáčky za minutu
U	Celková úspěšnost separace [%]
P	Počáteční koncentrace materiálu s menším magnetickým momentem [%]
K	Konečná koncentrace materiálu s menším magnetickým momentem [%]
SM 13-19	Označení provedených experimentů (číslování navazuje na bakalářskou práci [1])