



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta přírodovědně-humanitní
a pedagogická



"Solution combustion synthesis" v laboratorní výuce chemie

Bakalářská práce

Studijní program: B1407 – Chemie
Studijní obory: 7504R009 – Chemie se zaměřením na vzdělávání
7504R015 – Matematika se zaměřením na vzdělávání

Autor práce: **Andrea Hýblová**
Vedoucí práce: Ing. Jan Grégr



Technická univerzita v Liberci
Fakulta přírodovědně-humanitní a pedagogická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Andrea Hýblová**
Osobní číslo: **P16000576**
Studijní program: **B1407 Chemie**
Studijní obory: **Chemie se zaměřením na vzdělávání**
Matematika se zaměřením na vzdělávání
Název tématu: **"Solution combustion synthesis" v laboratorní výuce chemie**
Zadávající katedra: **Katedra chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Vyzkoušení laboratorních příprav látek metodou solution combustion synthesis (SCS), zjištění přínosu těchto experimentů při praktické i teoretické výuce chemie.

Postup:

Studium literatury využití SCS metody pro přípravu oxidických látek. Laboratorní experimenty SCS příprav oxidických látek. Dokumentace probíhajících reakcí. Výpočty reakčních schémat. Charakterizace produktů. Posouzení možností využití těchto reakcí v laboratorní výuce chemie na středních respektive vysokých školách.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**

Rozsah pracovní zprávy: **40-50 stran**

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:


- **WANG, Xuanli et al. Effect of glycine on one-step solution combustion synthesis of magnetite nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds [online]. 2017, 719, 288-295 [vid. 2018-05-09]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2017.05.187**
- **WANG, Xuanli et al. Solution combustion synthesis of nanostructured iron oxides with controllable morphology, composition and electrochemical performance. Ceramics International [online]. 2018, 44(4), 4237-4247 [vid. 2018-05-09]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2017.12.004**
- **WEN, Wei a Jin-Ming WU. Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability. RSC Adv. [online]. 2014, 4(101), 58090-58100 [vid. 2018-05-09]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA10145F**

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jan Grégr**


Katedra chemie

Datum zadání bakalářské práce: **18. dubna 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **2. května 2019**


prof. RNDr. Jan Pícek, CSc.
děkan

L.S.


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

V Liberci dne 18. dubna 2018

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 - školní dílo.

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

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

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce, panu Ing. Janu Grégrovi za nekonečnou trpělivost, neustávající motivaci, pomoc při experimentech a cenné rady pro zhotovení práce. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Martinovi Slavíkovi, Ph. D. za pomoc v technických oblastech bakalářské práce, Ing. Martinovi Stuchlíkovi za měření TGA, Ing. Lubošovi Běhálkovi, Ph. D. za grafy z přístroje DSC, Ing. Janě Salačové, Ph. D. za snímky z optického mikroskopu, Ing. Janě Grabmüllerové za snímky z rastrovacího mikroskopu a Ing. Karlovi Havlíčkovi za snímky z konfokálního mikroskopu.

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

Anotace

Bakalářská práce studovala chemické reakce typu „solution combustion synthesis“. Cílem práce bylo porozumění tomuto typu reakcí vzhledem k možnosti jejich využití ve výuce chemie. V literatuře byl zjištěn současný stav řešené problematiky. Bylo odzkoušeno šest reaktantů ve formě paliva pro dusičnan železitý. Byla studována stechiometrie a termodynamika probíhajících reakcí. Byly pozorovány vlivy dodržení stechiometrie, způsobu iniciace a hmotnostních relací na průběh reakcí a vzniklé produkty. Pro hodnocení byly využity přístrojové techniky včetně metod TGA, DSC a SEM. Práce je bohatě dokumentována fotografiemi a videozáznamy.

Klíčová slova: spalovací syntéza, reakce se samovznícením, oxid železitý

Annotation

The bachelor thesis studied chemical reactions „solution combustion synthesis“. The aim of this work was to understand this type of reactions in view of their use in chemistry teaching. The current state of the solved problem was found in the literature. Six reactants in the form of fuel for ferric nitrate were tested. Stoichiometry and thermodynamics of ongoing reactions were studied. The effects of stoichiometry, initiation and mass relations on the course of reactions and products were observed. Instrumentation techniques including TGA, DSC and SEM methods were used for evaluation. The bachelor thesis is richly documented with photographs and videos.

Key words: combustion synthesis, self-combustion synthesis, iron III-oxide

Obsah

| | |
|---|----|
| 1. Úvodní část | 8 |
| 2. Teoretická část | 8 |
| 2.1 Používané chemikálie, bezpečnost práce..... | 8 |
| 2.2 Oxid železitý Fe_2O_3 | 11 |
| 2.3 Oxid železnato-železitý Fe_3O_4 | 12 |
| 2.4 Využití feritů..... | 13 |
| 2.5 Metoda solution combustion synthesis | 13 |
| 2.6 Další metody přípravy feritů (oxidů kovů)..... | 23 |
| 3. Experimentální část..... | 27 |
| 3.1 Přístroje pro zkoumání specifických vlastností produktů..... | 27 |
| 3.1.1 Termogravimetrický analyzátor (TGA)..... | 27 |
| 3.1.2 Optický mikroskop..... | 28 |
| 3.1.3 Konfokální mikroskop | 28 |
| 3.1.4 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)..... | 28 |
| 3.1.5 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) | 28 |
| 3.2 Webové softwary pro vyčíslování rovnic | 28 |
| 4. Výsledky a jejich diskuze | 30 |
| 4.1 První řada experimentů..... | 30 |
| 4.2 Druhá řada experimentů | 35 |
| 4.3 Třetí řada experimentů – měření teploty..... | 43 |
| 4.4 Způsoby ohřevu | 45 |
| 4.5 Počáteční stav reaktantů | 48 |
| 4.6 Množství reaktantů | 50 |
| 4.7 Hodnocení produktů (foto, optický mikroskop, konfokální mikroskop, SEM) | 51 |
| 4.8 TGA | 58 |

| | |
|--|----|
| 4.9 DSC..... | 59 |
| 4.10 Hodnocení magnetických vlastností produktů..... | 60 |
| 5. Závěr | 61 |
| 6. Literatura..... | 62 |
| Seznam obrázků..... | 64 |
| Seznam tabulek..... | 67 |
| 7. Přílohy..... | 67 |
| 7.1 Snímky ze SEM | 67 |
| 7.1.1 Glycin..... | 67 |
| 7.1.2 Kyselina citrónová | 68 |
| 7.1.3 Sacharóza | 68 |
| 7.1.4 Urotropin..... | 69 |
| 7.2 Grafy z TGA..... | 70 |
| 7.2.1 Močovina | 70 |
| 7.2.2 Urotropin..... | 71 |
| 7.2.3 Kyselina citrónová | 72 |
| 7.2.4 Glycin..... | 73 |
| 7.3 Snímky z konfokálního mikroskopu..... | 74 |
| 7.3.1 Kyselina askorbová..... | 74 |
| 7.3.2 Glycin..... | 75 |
| 7.3.3 Urotropin..... | 76 |
| 7.3.4 Sacharóza | 76 |
| Seznam příloh | 77 |

1. Úvodní část

Cílem bakalářské práce je porozumění a popis reakcí typu SCS – solution combustion synthesis natolik, abychom mohli dále zkoumat možnost jejich zavedení do edukačního procesu. Combustion synthesis – spalovací reakce jsou v průběhu posledních 15 let stále více používány pro přípravu nanočástic oxidů kovů, většinou však kombinaci oxidů v relacích, které lze velmi těžko připravit přímo z roztoků nebo emulzí. Tyto částice jsou potom dále používány jako supravodivé částice, magnetické částice, vrstvy a materiály pro palivové články a solární panely, jako katalyzátory, barevné pigmenty, fluorescenční látky a podobně.

V literatuře se vyskytuje více označení odpovídajících těmto reakcím – self combustion synthesis, sol-gel combustion synthesis, solution combustion synthesis, gel combustion synthesis. S širším významem jsou uváděny „self-propagating high-temperature synthesis s označením SHS, u těchto reakcí jsou potom získány látkami i karbidy, nitridy a další produkty složitějších syntéz. Většina nalezených článků na uvedená klíčová slova se zaměřuje jen na produkty reakcí a jen velmi málo na samotný průběh reakce a širší studium vlivů na průběh a výsledky reakcí. Proto jsem se snažila nejen o vlastní provedení reakcí, ale i o využití dalších možností, které poskytují pracoviště TUL v charakterizačních metodách, např. termogravimetrickou analýzu, diferenciální skanovací kalorimetrii, rastrovací elektronovou mikroskopii atd.

2. Teoretická část

2.1 Používané chemikálie, bezpečnost práce

Nonahydrát dusičnanu železitého je velmi dobře rozpustný ve vodě, umožňuje tak větší homogenizaci roztoku, která je pro metodu SCS hodně důležitá. (Kopp Alves et al. 2013)

V metodě solution combustion synthesis se glycin využívá jako palivo. Je vhodný, protože se jedná o jednu z nejlevnějších aminokyselin, obsahuje aminoskupinu a karboxylovou skupinu na opačných koncích řetězce a obě tyto skupiny se mohou podílet na komplexaci kovových iontů (Kopp Alves et al. 2013)

Urotropin (HMTA) je levná, snadno dostupná, heterocyklická organická sloučenina, která je vysoce rozpustná ve vodě a polárních rozpouštědlech. Tato látka je proto vhodná pro přípravu feritů pomocí metody solution combustion synthesis. (Yufanyi et al. 2015)








Močovina obsahuje dvě aminoskupiny, chemická aktivita ligandu NH_2 podporuje silnější spalovací reakce mezi palivem a dusičnanem. (Kopp Alves et al. 2013)

Tabulka 1 Používané chemikálie – čistota, výrobce

| název látky | čistota | výrobce |
|--------------------------------|---------|-------------------------------|
| nonahdrát dusičnanu železitého | p.a. | s.r.o. |
| glycin | p.a. | Lachema Brno |
| urotropin | čistý | Lach-ner s.r.o. |
| močovina | p.a. | Lachema Brno |
| kyselina citrónová | p.a. | Lach-ner s.r.o. |
| kyselina askorbová | p.a. | Penta s.r.o. |
| sacharóza | p.a. | Fisherscientific-Penta s.r.o. |
| glykol | p.a. | Penta s.r.o. |

Údaje o bezpečnosti používaných chemikálií byly získány z bezpečnostních listů, které jsou k nalezení na webové stránce <https://www.pentachemicals.eu/bezpecnostni-listy.php>.

Tabulka 2 Používané chemikálie – bezpečnost práce

| název látky | H-věty | piktogramy |
|---------------------------------|------------------------|--|
| nonahydrát dusičnanu železitého | H272, H315, H319, H335 |   |
| glycin | - | - |
| urotropin | H228, H317 |   |
| močovina | - | - |
| kyselina citrónová | H319 |  |
| kyselina askorbová | - | - |
| sacharóza | - | - |
| glykol | H302, H373 |   |

2.2 Oxid železitý Fe₂O₃

Tento oxid se vyskytuje hned ve čtyřech polymorfních formách. Mezi ně patří hematit (α -Fe₂O₃), β -Fe₂O₃, maghemit (γ -Fe₂O₃) a ϵ -Fe₂O₃. Každá z forem má trochu jiné vlastnosti.

Morfologie nanočástic α -Fe₂O₃ závisí na prekurzorech, ale i na podmínkách syntézy a kalcinační teplotě použité k převedení prekurzoru na oxid. Kalcinační teplota má vliv na krystalinitu nanočástic vznikajícího α -Fe₂O₃. (Yufanyi et al. 2015)

Hematit (α -Fe₂O₃) se v přírodě vyskytuje jako minerál. Má šestihrannou strukturu svých částic, kde železité ionty zabírají dvě třetiny oktahedrálních míst. Jeho magnetické uspořádání se mění s teplotou, má dvě přechodné magnetické teploty. Tou první je 260 K, pod kterou se hematit chová jako antiferromagnet a druhou je 950 K, do které vykazuje vlastnosti slabého ferromagnetu. a nad ni je paramagnetem. Hematit se využívá pro biomedicínské aplikace a jako magnetický materiál pro záznam informací. (Ordoñez a Sarita 2013)

β -Fe₂O₃ je metastabilní polymorf oxidu železitého. Připravuje se synteticky ve formě prášků nebo tenkých filmů. Při pokojové teplotě vykazuje paramagnetické vlastnosti a magnetický přechod má při nízké teplotě, ta se pohybuje v rozmezí 100-119 K. Pod touto teplotou se tento oxid chová antiferromagneticky.

Maghemit (γ -Fe₂O₃) má inverzní spinelovou strukturu. Jeho železité ionty zaujímají v krystalické struktuře prázdná tetrahedrální a oktahedrální místa. Na zaplnění volných míst závisí existence tří různých krystalových symetrií. Jedná se o tepelně nestabilní sloučeninu, nad teplotu (300-900 °C) se nevratně přemění na nejstabilnější polymorf tedy hematit. Teplotu přechodu můžeme ovlivnit tvarem částic, jejich velikostí a také krystalinitou. Velikost částic hraje roli i v magnetických vlastnostech oxidu. Maghemit je tvořen velmi malými nanočásticemi, je schopen superparamagnetismusu a je biokompatibilní. Díky těmto vlastnostem najde uplatnění v biomedicínských aplikacích. Jedná se o nejrozšířenější magnetický materiál v průmyslu, umožňuje úpravu fyzikálních vlastností, morfologie a velikosti částic. (Ordoñez a Sarita 2013)

Další modifikací oxidu železitého je ϵ -Fe₂O₃, který se vyskytuje pouze v nanometrickém měřítku. Jedná se o fázi mezi maghemitem a hematitem. Má dva magnetické přechody při teplotách 110 K a 495 K. Při teplotách nižších než 110 K se chová jako metamagnet, kdy jeho magnetizaci výrazně zvýší i malá změna teploty. Při 110 K dochází ke strukturální transformaci, reorientaci spinů a výsledkem toho je antiferromagnetické chování. Nad teplotu 495 K má oxid paramagnetické vlastnosti. Kvůli nesoustředěné krystalické struktuře má při pokojové teplotě obrovské koercitivní pole. (Ordoñez a Sarita 2013)

Oxidy kovů mohou být připraveny různými technikami, nucenou hydrolyzou, vysokoteplotní syntézou, mikroemulzní metodou, koprecipitací či metodou spalování roztoku. Pro získání oxidu železitého jsou často zapotřebí techniky vyžadující nákladné vybavení, extra purifikační kroky a reakce probíhají po dlouhou dobu. Fe₂O₃ se může také připravit tepelným rozkladem organo-železných sloučenin nebo komplexů železa. (Sijo et al. 2017)

2.3 Oxid železnato-železitý Fe₃O₄

Železo se vyskytuje v mnoha sloučeninách, tvoří minerály, oxidy. Jedná se o magnetický kov, který má vysokou teplotu tání, dobrou tepelnou vodivost a nízký koeficient lineární expanze. Jeho magnetické vlastnosti jsou spojeny s krystalickou strukturou a ovlivněny teplotou a tlakem. Čisté železo je chemicky aktivní kov, velmi rychle oxiduje v kontaktu se vzduchem.

Oxidy železa jsou všestranným materiálem, mají širokou škálu aplikací, ať už v průmyslu, medicíně či biologii. Různé fáze jsou dané jeho polymorfní povahou. Existují čtyři polymorfní formy, ale pouze dvě z nich můžeme naleznout v přírodě, a to ve formě minerálů. Jsou jimi hematit a maghemit. Každý polymorf má jedinečné magnetické vlastnosti, a proto je každý vhodný pro různé specifické aplikace. (Ordoñez a Sarita 2013)

Nanostrukturovaný Fe₃O₄ má díky nízké toxicitě, vysoké vodivosti, dobré biokompatibilitě a vynikajícím magnetickým vlastnostem široký rozsah svých

aplikací. Může se využívat k přenosu léků, v lékařské diagnostice, k ukládání informací a v elektronických zařízeních. (Wang et al. 2017)

2.4 Využití feritů

V dnešní době existuje velké množství možností využití feritů. Lze s nimi pracovat v oblasti katalýzy, elektroniky, dále naleznou uplatnění při výrobě plynových senzorů, katalyzátorů a fotokatalyzátorů, lithiových iontových baterií, elektrochemických kondenzátorů. Ferity mají také potenciál anody, díky jejich dostupnosti, vysoké odolnosti vůči oxidačním změnám a jejich netoxicitě. (Yufanyi et al. 2015)

2.5 Metoda solution combustion synthesis

V posledních desetiletích je metoda solution combustion synthesis stále využívanější při výrobě nanomateriálů zejména pro nano-oxidy. Je velmi jednoduchá, neznečišťuje životní prostředí, není energeticky a časově náročná a můžeme upravovat molární poměr a tím výsledné vlastnosti produktu.

Tato metoda je exotermní redoxní reakce mezi rozpustným oxidačním činidlem (dusičnany kovů) a organickým palivem (močovina, glycin, kyselina citrónová). Oxidantem je látka, která pomáhá při hoření, poskytuje kyslík, je dárce elektronů a palivo je látka schopná spalovat vazby CH, je akceptorem elektronů. (Kopp Alves et al. 2013) Z homogenního roztoku se odpaří voda a následně už není potřeba další přidané vnější energie. K exotermní chemické reakci může dojít, pouze pokud je oxidant a palivo důkladně promícháno ve vhodném poměru. Reakce se dále udržuje samovolně díky vznikající energii. Zároveň se během tohoto děje uvolňuje velké množství plynů.

V počátečním vodném roztoku se všechny suroviny promíchají na molekulární úrovni a vytvoří se homogenní směs. Následně se roztok zahřeje až do doby, kdy se zahustí a přemění na gelovitou hmotu. Tato hmota po dodání malého množství tepla vzplane a spustí se samovolná exotermická reakce, při které se uvolňuje dostatečné množství energie, které zajistí další průběh reakce. Vlastní generovaná energie zaručí vysokou čistotu a krystalinitu syntetizovaného produktu. Reakce probíhá během

několika minut či sekund, díky čemuž se zabrání zbytečnému růstu částic produktu. Uvolněné plyny způsobují rozpad velkých aglomerátů a rozptýlení morfologie syntetizovaných částic. (Wang et al. 2017)

Úpravou molárního poměru lze změnit morfologii, mikrostrukturu, fázové složení a magnetizaci částic výsledného produktu. Poměr paliva a okysličovadla je jedním z nejdůležitějších parametrů při určování vlastností syntetických prášků získaných spalováním. Čím více je ve směsi paliva, tím větší je velikost pórů výsledného produktu. Vliv na vlastnosti výsledného prášku má i rozpustnost paliva, přítomnost vody či typ použitého paliva. Vynikající homogenity produktu dosáhneme pouze tehdy, jsou-li chemické prekurzory důkladně promíchány. Palivo v reakci slouží i jako komplexační činidlo, omezuje srážení jednotlivých prekurzorových složek před zapálením. (Kopp Alves et al. 2013)

Dusičnan železitý a glycin rozpustili ve 150 ml deionizované vody. Tím získali homogenní roztok, který přelili do 1000 ml kádinky s perforovanou gumovou zátkou. Zahříváním na varné desce odpařili přebytečnou vodu a získali viskózní želatinovou hmotu. Po pár minutách dalšího zahřívání došlo k prudkému vzplanutí a nástupu spalovací reakce, která postupovala od okraje želatinové hmoty. Během ní se uvolňovalo velké množství plynů a postupně se tvořila načechraná struktura.

Molární poměr 0,5 znamená malé množství paliva, hodnota 0,7 značí stechiometrickou rovnováhu a poměr 1,2 a 1,6 charakterizuje směs s velkým množstvím paliva. Roztoky s různým molárním poměrem mají odlišný průběh reakce. Při molárním poměru 0,5 a 0,7 dochází k výrazné ztrátě hmotnosti při 100-150 °C a to okolo 30 %, je to přičítáno odstranění různých druhů vody z roztoku. Nad 200 °C je poté hmotnost téměř konstantní, protože končí spalovací reakce. Pokud máme směs s molárním poměrem 1,2 a 1,6 dochází při 130 °C pouze k malé ztrátě hmotnosti okolo 10 %, při teplotě 160 °C nastává drastický exotermický vrchol, kdy dochází k tepelně indukované redoxní reakci mezi dusičnanem a glycinem. Nad teplotou 500 °C nastává další vrchol, tentokrát endotermický, kdy se v systému bohatém na palivo rozkládá glycin. Celkový tvar grafu se tedy mění v závislosti na molárním poměru.

Glycin v reakci slouží jako palivo, ale i jako redukční činidlo, kdy svou aminoskupinou redukuje dusičnan. Všechny reakční procesy zahrnují stejný krok, a to přechod od želatinové hmoty přes spalovací reakci, při které se uvolňují plyny, a vzniká prášek. Při molárním poměru 0,7 a 1,2 jsou vznikající plyny bezbarvé a směs hoří jasnějším plamenem. Pokud má reakční směs molární poměr 1,6, želatinová hmota spíše bobtná, vznikající plyny mají bílou barvu a reakce probíhá bez jasného plamene.

Zvýšením hmotnosti molárního poměru se zvětší aglomeráty výsledného produktu a narůstá i hodnota zrnitosti produktů. Pokud molární poměr stoupne až na 1,6, dochází ke karbonizaci nadměrného glycinu a k tvorbě amorfní struktury produktu. Při molárním poměru 0,5 vzniká slabá magnetická fáze Fe_2O_3 i fáze Fe_3O_4 . Ze směsi s molárním poměrem 0,7 získáme pouze čisté fáze Fe_3O_4 s nejvyšší hodnotou saturační magnetizace a při molárních poměrech 1,2 a 1,6 vznikají fáze Fe_3O_4 , ale i fáze FeO . Nad hodnotu molárního poměru 1,6 saturační magnetizace klesá, kvůli vznikajícímu amorfnímu uhlíku a částice mají nízkou krystalinitu. Vyplývá z toho, že magnetické vlastnosti produktu jsou závislé na velikosti částic a jejich složení a nevhodnější je tedy využívat molární poměr 0,7. (Wang et al. 2017)

Tato metoda slouží pro přípravu jemných krystalických prášků. V porovnání s jinými cestami je o poznání kratší, a navíc kromě času šetří i energii. Umožňuje snadné ovládání stechiometrie, složení a velikost krystalů, což má významný vliv na fyzikální vlastnosti produktu.

Prvním krokem této reakce je rozpuštění dusičnanu a kyseliny ve vodě. Následným promícháním na magnetické míchačce, při teplotě 40 °C, je vytvořen homogenní roztok. Získaný roztok je zahříván až na teplotu 200 °C a vzniká gelovitý meziprodukt. Přibližně při této teplotě dochází k samovznícení a reakce poté běží bez přísunu vnější energie. Postupně celý meziprodukt prohoří a vytvoří se načechráný produkt. Ten je následně kalcinován až na teplotu 900 °C. (Sijo et al. 2017)

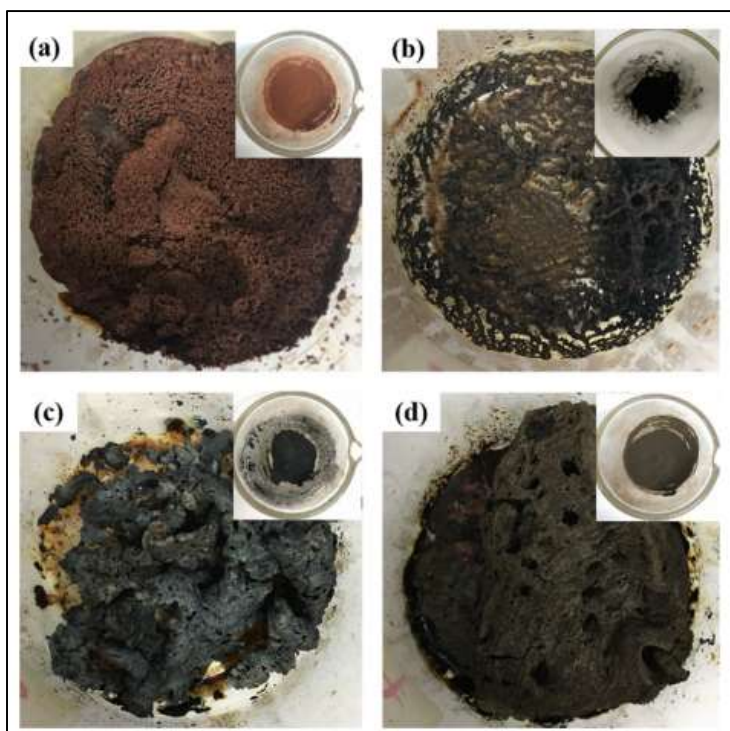
Oxidy železa se syntetizují technikami náročnými na drahé vybavení a dlouhé reakční doby. Pro praktické aplikace se ale používají metody, které jsou snadno dostupné, efektivní, netoxické a časově nenáročné. Nanočástice $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se syntetizují tepelným rozkladem prekurzorů, které se připravují reakcí dusičnanu železitého

s palivem, v tomto případě s urotropinem. Připravený prekurzor byl kalcinován při teplotách 300, 400 a 500 °C po dobu dvou hodin. Vlastnosti získaného produktu byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakce. Bylo zjištěno, že změnou teploty kalcinaci se amorfnní částice α -Fe₂O₃ mění na krystalické.

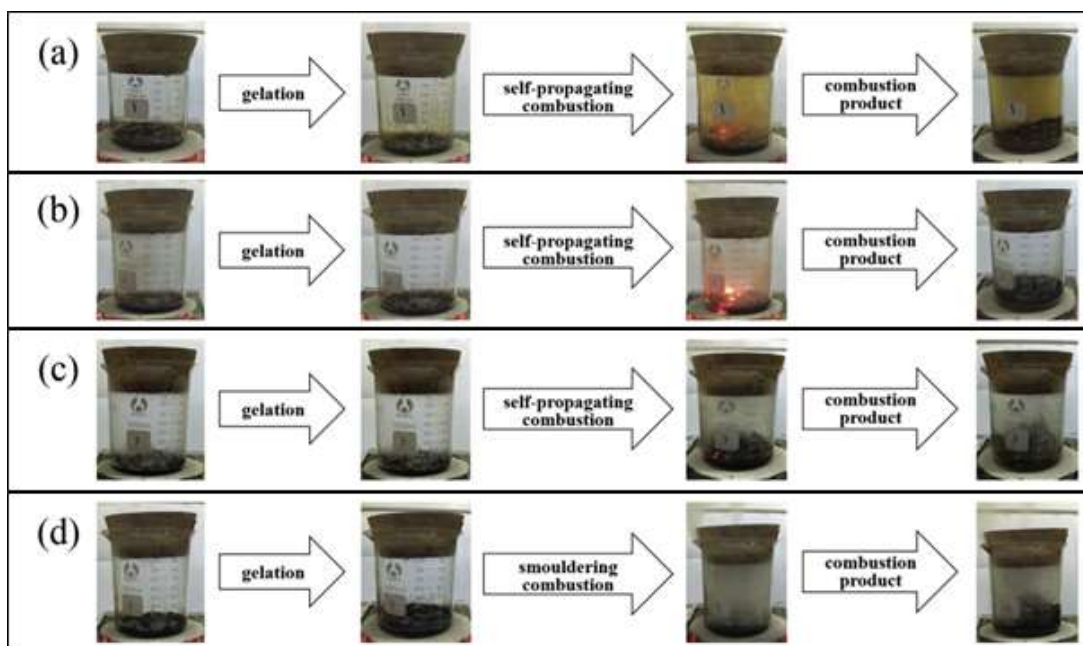
Urotropin, konkrétně 0,421 g, byl rozpuštěn ve 20 ml směsi ethanolu a vody v poměru 3:1. Vzniklý roztok byl míchán na magnetické míchačce po dobu 2 hodin, aby došlo k jeho homogenizaci. Během toho byl po kapkách přidáván dusičnan železitý (0,404 g) v 10 ml ethanolu. Po určité době vznikla hnědá sraženina, která byla odfiltrována a promyta ethanolem. Následně byla tato sraženina vysušena v exsikátoru na silikagelu a 0,5 g suchého prekurzoru bylo poté rozmělněno. Získaný prášek byl kalcinován v keramických kelímcích při různých teplotách (300, 400 a 500 °C). Kalcinace probíhala po dobu 2 hodin, následně byl načervenalý produkt ochlazen na laboratorní teplotu a umístěn do exsikátoru na silikagel kvůli vysušení. (Yufanyi et al. 2015)

Nanočástice magnetitu Fe₃O₄ byly připraveny v kádince s perforovanou gumovou zátkou, aby se zabránilo přístupu vzduchu, ale zároveň aby se mohl uvolňovat vznikající plyn. Tato reakce probíhala pouze několik minut, a to především díky vlastní produkované energii. Jednalo se konkrétně o redoxní reakci mezi glycinem a dusičnanem železitým. Průběh reakce lze ovlivnit změnou počátečního molárního poměru mezi glycinem a dusičnanem. Zvýšením molárního poměru z glycinu na dusičnan železitý došlo k uvolnění velkého množství dýmu a ke zvětšení zrn výsledného produktu (viz Obrázek 1, Obrázek 2).

Zvýšením hodnoty molárního poměru se oxidová fáze změní z α -Fe₂O₃ na Fe₃O₄ a poté až na FeO. Při molárním poměru 0,7 získáme čisté fáze nanočástic Fe₃O₄ s malou průměrnou velikostí zrn 57,3 nm. Tento produkt by mohl mít velký potenciál pro různé aplikace, například magnetické doručování léků, ukládání dat či ferrofluidy. (Wang et al. 2017)



Obrázek 1 Rozdílné struktury produktů v závislosti na molárním poměru výchozích látek, a) 0,5, b) 0,7, c) 1,2, d) 1,6, (Wang et al. 2017)



Obrázek 2 Schéma průběhu reakce při různých molárních poměrech výchozích látek, a) 0,5, b) 0,7, c) 1,2, d) 1,6, (Wang et al. 2017)

Výsledkem je buď přímo požadovaný produkt, nebo se musí ještě tepelně zpracovat a tím se teprve získá požadovaná fáze. Vlastnosti výsledných prášků, jejich

krystalická či amorfní struktura, velikosti krystalů, aglomerace částic, čistota a povrch, závisí na parametrech zpracování. Cílem tohoto procesu je výroba prášků s vysokou čistotou, tvořených jemnými částicemi, a aby byly náklady co nejnižší. Produktem syntézy může být čistá jedna fáze či kombinace několika fází oxidu, kdy je nutné tepelné zpracování, abychom získali jednofázový produkt. Metoda solution combustion synthesis je založena na exotermní reakci, která za krátkou dobu produkuje jemné a homogenní prášky. Šetří čas i energii a je univerzální metodou pro syntézu širokého spektra částic. Jediným rizikem této metody může být výbušnost při práci s větším množstvím reaktantů. Vlastnosti produktů závisí mimo jiné na entalpii, teplotě plamene při vznícení, na povaze paliva či druhu činidla použitého při reakci. Mechanismus reakce se na první pohled nemusí zdát nikterak složitý, ale ve skutečnosti je. Závisí hned na několika aspektech, na typu paliva, molárním poměru, použití přebytečného oxidačního činidla, teplotě vznícení a množství vody v prekurzorové směsi. Tvorba plynů během reakce pomáhá omezit kontakt mezi jednotlivými částicemi a tím tato reakce vede k práškovitému produktu. Mezi základní zkoumané vlastnosti produktů patří magnetické, mechanické, dielektrické, optické, katalytické a luminiscenční vlastnosti. Hlavními zkoumanými parametry během spalování jsou typ plamene, teplota, generované plyny, poměr mezi vzduchem, palivem a oxidantem a chemické složení prekurzorových činidel. Typ plamene závisí na hodnotě molárního poměru a na palivu a může se měnit od doutnavého až po jasný plamen, ten následně ovlivňuje velikost výsledných částic.

Během reakce se směs dostává přes čtyři důležité teploty, které mohou ovlivnit reakční proces a vlastnosti produktu. Počáteční teplota je průměrnou teplotou roztoku, než dojde k zapálení směsi. Teplota zážehu je bod, při kterém dochází ke spalovací reakci, kdy je aktivována, ale následně už nedochází k dodatečnému přívodu vnějšího tepla. Adiabatická teplota plamene je maximální teplota spalování, které je dosaženo za adiabatických podmínek, nedochází tedy k tepelné výměně mezi reagující složkou a okolím. Posledním bodem je maximální teplota dosažená ve skutečném uspořádání, za podmínek, které nejsou adiabatické. (Kopp Alves et al. 2013)

K zažehnutí směsi dochází, pokud je rychlost uvolňování tepla větší než rychlost jeho rozptylu. Teplota plamene může být zvýšena přidáním přebytečného okysličovadla či zvětšením množství paliva. Teplotu adiabatického plamene lze

vypočítat pomocí tepelné kapacity produktů, teploty vznícení a spalného tepla. Nutným předpokladem však je, že nedochází ke ztrátám tepla. To je jedním z důvodů, proč jsou vypočtené hodnoty vždy vyšší než ty skutečné, naměřené. Dalšími důvody jsou neúplné spalování, ohřívání okolního vzduchu a tím snižování teploty plamene.

Množství vznikajících plynů ovlivňuje morfologii výsledného produktu, velikost částic i povrchovou plochu. Uvolňované plyny totiž rozbíjí velká seskupení a vytvářejí póry mezi částicemi. Rozdílné velikosti částic produktů tak závisí na počtu molů plynných produktů uvolněných během spalování.

Problémem, který může nastat během reakce, je interference prostředí kyslíku a oxidu uhličitého ve vzduchu a s ní spojená nedostatečná reakční teplota. To vede k neúplnému spalování a vznikají produkty s různými metastabilními pevnými fázemi namísto čistého oxidu dusíku či oxidu uhelnatého. Magnetit reaguje s atmosférickým kyslíkem a to vede k tvorbě Fe_2O_3 . Proto se pokusy často provádí v atmosféře argonu a tím dochází k syntéze čistého Fe_3O_4 . (Kopp Alves et al. 2013)

Nanostrukturované oxidy železa jsou díky své vysoké kapacitě a ekologické šetrnosti vhodným materiálem pro zařízení ke skladování elektrochemické energie. Nano-oxidy mají vynikající magnetické vlastnosti, dobrou chemickou stabilitu a biologickou kompatibilitu. Jejich příprava je časově a energeticky nenáročná, bez negativního dopadu na životní prostředí a poskytuje kontrolovatelnou morfologii výsledného produktu. Reakci můžeme upravit pouhou změnou molárního poměru paliva k oxidačnímu činidlu.

Metoda solution combustion synthesis je exotermní redoxní reakce mezi rozpustným oxidačním činidlem a organickým palivem. V dnešní době jsou hodně zkoumány účinky hodnoty molárního poměru na řízení mechanismu spalovací reakce, morfologii a složení produktů a jejich elektrochemické vlastnosti. Reakce probíhala podle rovnice



a pracovalo se s hodnotami molárního poměru od 0 do 1,5. Nejprve se smíchal dusičnan s glycinem a následně se tato směs rozpustila v 50 ml deionizovaného

činidla, ve vodě, aby se dosáhlo homogenity roztoku. Získaný roztok se přelil do 500 ml kádinky a vložil do pece předehřáté na 300 °C. Po zahřátí se z roztoku odpařila přebytečná voda a uvolňovalo se velké množství bílého dýmu. Roztok se zahustil do viskózního gelu. Po několika minutách se spustila spalovací reakce, během které došlo k uvolnění dalších plynů. Produktem byl načechráný materiál, který se rozpadl na jemný prášek.

Tepelná analýza produktu byla prováděna při konstantním ohřevu 10 °C za minutu a ohřev probíhal od 50 °C do 600 °C. Elektronovým snímacím mikroskopem byla pozorována morfologie, mikrostrukturní detaily, porézní struktura a specifický povrch produktu. Chemické složení bylo zkoumáno pomocí rentgenového difraktometru a rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Na TG-DSC bylo zjištěno, že při molárním poměru hodnoty 0 nastala velká ztráta hmotnosti, přibližně 70 %, okolo 200 °C, kdy došlo k tepelnému rozkladu dusičnanu železitého bez paliva. Přídavkem paliva se exotermický vrchol posunul ke 150 °C a náhlá ztráta hmotnosti byla přičítána tepelně indukované redoxní reakci mezi dusičnanem železitým a glycinem. Zvyšováním hodnoty molárního poměru se exotermický vrchol stává více ostrým a ztráta hmotnosti narůstá. Exotermní reakce je intenzivnější, důkladnější, a proto dochází k okamžitému a významnému úbytku hmotnosti. Při teplotě nad 200 °C už hmotnost zůstávala konstantní, endotermní i exotermní reakce již neprobíhaly.

Při hodnotě molárního poměru rovné 0 probíhala jen endotermní reakce a bylo proto třeba neustálého vytápění a přívodu tepla zvnějšku. Reakce probíhala velmi pomalu. Pokud se hodnota molárního poměru zvýšila, jednalo se o exotermní reakci, teplo se získávalo přímo z generované energie, nebylo tedy potřeba dalšího ohřevu, a reakce proběhla velmi rychle.

Změnou molárního poměru se změnila i vlastnosti získaných produktů. U hodnoty molárního poměru do 1 je produkt převážně červené barvy, tvoří ho fáze α -Fe₂O₃. Při zvýšení hodnoty molárního poměru na 1,5 podíl červených částic klesá, v produktu se nevyskytuje tak velké množství fáze α -Fe₂O₃. Produkty získané z jakéhokoli molárního poměru však mají stejnou vlastnost, u všech můžeme na jejich

povrchu pozorovat póry způsobené uvolňovanými plyny během reakce. (Wang et al. 2018)

Spalovací syntéza roztoků různých oxidů zahrnuje vzájemnou reakci mezi oxidačním činidlem, kterým je dusičnan kovu, a palivem, tím může být například glycin či hydrazin. Syntéza tří hlavních fází oxidu železa, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ a Fe₃O₄, probíhá touto reakcí za použití dusičnanu železitého jako výchozí látky. Oxid železitý je jedním z nejpoužívanějších oxidů kovu pro vědecké a průmyslové aplikace. Hematit (α -Fe₂O₃) je využíván jako pigment, katalyzátor při oxidaci alkoholů na aldehydy a ketony, magnetit (Fe₃O₄) je také využíván jako katalyzátor pro různé reakce. Maghemit (γ -Fe₂O₃) na sebe upoutal pozornost pro své magnetické vlastnosti a nachází proto uplatnění jako magnetický materiál pro záznam či pro biomedicínské aplikace. Při spalovací syntéze se nejprve rozpustí reaktanty ve vodě a získaný roztok se důkladně promíchá, aby došlo k molekulární homogenizaci reakčního média. Roztok se začne zahřívat na teplotu varu vody, ta se postupně odpařuje, a tím roztok houstne. Po odpaření vody dojde ke vznícení roztoku a teplota v této fázi reakce roste rychlostí až 104 °C za sekundu. Produktem je jemný krystalický prášek, jehož vlastnosti, například povrchová plocha, jsou z velké části ovlivněny molárním poměrem výchozích látek. Nejlepších vlastností produkt dosahuje, pracuje-li se s molárním poměrem hodnoty rovné nebo vyšší než jedna. (Deshpande et al. 2004)

Materiál pro stanovený katalytický proces musí mít odpovídající texturní vlastnosti, mezi které patří dokonalý povrch s velkou plochou a rovnoměrná distribuce pórů v něm. Dále je vhodné, aby byl materiál velmi odolný proti oděru a mechanicky pevný. Metoda solution combustion synthesis má pro přípravu těchto částic mnoho výhod. Oproti ostatním způsobům je jednoduchá a náklady na její provoz jsou nízké. Klíčem je exotermní, velmi rychlá reakce, jejíž průběh zajišťuje uvolňované teplo. Při metodě SCS je výchozí látkou nasycený vodný roztok soli požadovaného kovu, obvykle roztok tvoří dusičnany, kvůli své rozpustnosti ve vodě a oxidačním vlastnostem. Roztok také musí obsahovat vhodné palivo, aby reakce mohla proběhnout. Připravená směs se zahřeje, při dosažení dostatečné teploty se sama zapálí, prohoří a výsledkem je nanokrystalický produkt v podobě oxidu. Povrch produktu je plný pórů, které vznikly jako důsledek generace velkého množství plynů. (González-Cortés a Imbert 2013)

Spalovací syntéza je efektivní metodou přípravy nanočástic oxidů, které se využívají pro aplikaci jako katalyzátory, palivové články a v biotechnologiích. Existují různé režimy syntézy, od objemového spalování, kdy dochází k rovnoměrnému přehřevu reakční směsi, přes metodu, během které se reakce sama šíří směsí. Objemové spalování je méně ovladatelná metoda a je používána pouze pro slabě exotermní reakce. Produkty daných způsobů průběhu reakce mají odlišné vlastnosti. Tato metoda je velmi úsporným typem syntézy materiálů, jakmile se totiž reagující směs zapálí pomocí vnějšího tepelného zařízení, dále už reakce probíhá díky vlastnímu generovanému teplu. Reakční vlna se šíří celou směsí a vytváří se pevný produkt, aniž by byla potřeba další energie.

Při typické reakci spalovací syntézy je počáteční kapalný roztok dusičnanu s příslušným palivem zahříván na teplotu od 150 °C do 200 °C. Následně dochází k samozapálení celé směsi a postupné tvorbě pevného produktu. Vlastnosti získaných produktů jsou ovlivňovány hned několika aspekty. Prvním je skupenství výchozí směsi, pokud se jedná o vodný roztok, dochází k lepšímu promíchání, a tedy i zlepšení výsledných vlastností. Dále vlastnosti ovlivňuje reakční teplota, kdy vyšší teplota zajišťuje lepší krystalinitu a čistotu produktu. Tvorba plynů a krátká doba trvání reakce inhibují růst částic a vytváří ve struktuře produktu póry. Hlavním důvodem, proč je málo záznamů této reakce, je její rychlost a obrovský nárůst teploty dosahující až k 1000 °C. Dalším problémem jsou vznikající uvolňované plyny a zapálení směsi. Během reakce se adiabatická teplota pohybuje kolem hodnoty 1200 K. Ta se s klesajícím množstvím vody ještě zvyšuje a pro systém, který vodu neobsahuje, nabývá hodnot až 2200 K. Různá teplota vede k odlišnému složení produktu, pokud je adiabatická teplota menší než 1400 K, produkt je tvořen převážně Fe_2O_3 . Když adiabatická teplota přesáhne hodnotu 1500 K, dominantní složkou produktu se stává Fe_3O_4 . (Mukasyan et al. 2007)

Spalovací syntéza zahrnuje samovolné šíření exotermní reakce vodným roztokem či gelovitou směsí. Tato metoda umožňuje syntézu různých oxidů nanometrických měřítek. V posledních letech se výzkum zaměřuje na oblast syntézy spalování roztoků, na termodynamiku a kinetiku reakce. Zkoumají se základní principy složení a struktury produktů, možné regulace velikosti a morfologie částic. Metoda solution combustion synthesis byla vynalezena v polovině 80. let.

Charakteristickým znakem těchto reakcí je tvorba velkého množství plynů a také uvolňování tepla, které udržuje reakci i bez přísunu vnější energie.

Metoda solution combustion synthesis se od ostatních spalovacích syntéz liší třemi vlastnostmi. Z výchozích látek se vytvoří vodný roztok a reaktanty se tak promíchají na molekulární úrovni. Velikost iontů a ligandů se tak, oproti běžným spalovacím syntézám, kdy dochází pouze ke smíchání prášků, zmenší. U metody SCS se pohybuje v rozmezí od desetin po jednotky nanometrů, u spalovacích syntéz je to až 105 nm. Metoda SCS začíná dehydratací připraveného vodného roztoku, jeho tepelným rozkladem. Navazuje několik exotermických reakcí, které jsou zakončeny pevným produktem. V průběhu reakce se v důsledku spalování organického paliva vyvíjí teplo, probíhá oxidace. Tato metoda je velmi všestranná, produkty jsou zpravidla oxidy kovů či kovy samotné. Připravují se materiály pro baterie, superkondenzátory, palivové a solární články, dále se produkty využívají ke skladování energie. (Varma et al. 2016)

2.6 Další metody přípravy feritů (oxidů kovů)

Ostatní syntetické metody, například mikroemulze, hydrotermální syntézy či společné srážky čelí často velkým nevýhodám. K jejich provedení je zapotřebí komplikované vybavení, příprava zabere hodně času, během reakce probíhá několik kroků k získání výsledného produktu a může dojít k znečištění životního prostředí. (Wang et al. 2017)

Metoda combustion synthesis (CS), neboli metody spalování, se v dnešní době využívá pro přípravu nanočástic oxidů kovů již v 65 zemích světa. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) je metoda, kdy se využívá vysokoteplotní syntézy a dochází při ní k samovolnému šíření tepla skrz reagující směs. Během uplynulých pěti let se tato metoda využívala stále častěji, především kvůli úspoře energie a ochraně životního prostředí, které vůbec nezatěžuje. V poslední době nastala mnoho průlomů v oblasti výzkumu těchto metod. Rozvíjejí se nové katalyzátory a nanonosiče s lepšími vlastnostmi, než mají tradiční materiály. Metody spalovací syntézy se hodně zkoumají, vyšetřují se jednotlivé kroky, porovnávají se různé reaktanty, vlivy a výsledné vlastnosti produktů. Bylo sepsáno několik studií

o mechanismech vnitřního elektromagnetického pole generovaného při spalování heterogenních systémů a o vlivech vnějších elektromagnetických polí na průběh metody self-propagating high-temperature synthesis. (Aruna a Mukasyan 2008)

Spalovací syntéza může vycházet ze všech třech skupenství reaktantů. Výchozí směsí mohou být pevné látky, vodný roztok, ale i plynná fáze. V případě plynného skupenství zahrnuje reakce jeden specifický rys, kterým je nanesení neaglomerovaných částic. Počet materiálů vyrobených právě touto formou je však malý, technologie má nízkou účinnost a s ní spojené vysoké náklady na výrobu.

Při metodě SHS nejprve dochází k leptání reaktantů ve formě prášků roztokem kyseliny, nejčastěji jím je roztok kyseliny dusičné či sírové. Následně se odstraní nečistoty pomocí chemické disperze, ta zahrnuje mletí kuličkou a s takto připravenou směsí se dále pracuje. Tato metoda vede k čistému produktu, nespotřebovává tolik energie, ale na druhou stranu není zřejmé, zda lze tento postup efektivně využít pro široké spektrum produktů syntézy. (Aruna a Mukasyan 2008)

Rozsáhlý výzkum těchto metod probíhá na korejských pracovištích. Tamní vědci přišli na to, že pomocí spalovací syntézy nemusíme připravovat pouze nanoprášky čistých kovů jako je titan, molybden či wolfram, ale i různé karbidy a komplexní sloučeniny. Ty mohou být, díky své vysoké odolnosti a tvrdosti, využity pro řezné nástroje nebo jako části strojů, které podléhají opotřebení.

Další zajímavou a stále častěji využívanou metodou je syntéza oxidů uhlíku (CCSO). Jedná se o novou a velmi ekologickou technologii, která se používá pro výrobu nanostruktur a mikronů. V této metodě se jako reakční palivo využívá uhlík. Během reakce dochází k rychlému uvolňování velkého množství oxidu uhličitého, což usnadňuje syntézu vysoce porézních prášků s částicemi o velikosti 50 až 800 nm. Produkty získané touto metodou se využívají pro elektrotechniku, jako komponenty palivových článků, jako katalyzátory pro odstraňování dieselových emisí či jako elektrody baterií. (Aruna a Mukasyan 2008)

Molární poměr výchozích látek při spalovací syntéze je 1,35, jde o poměr paliva k okysličovadlu. Dusičnan, jako oxidační činidlo, se spolu s kyselinou citronovou – palivo – rozpustí ve vodě a vzniklý roztok se důkladně promíchá

na magnetické míchačce při teplotě 40 °C. Homogenní roztok se začne zahřívát na teplotu 200 °C, při které dojde k procesu samovznícení. Tím se vytvoří načechráný produkt, který je následně zahříván až na teplotu 900°C. Produktem jsou krystalické, čisté nanočástice CoCrFeO_4 , velikost jejich krystalů je v průměru 39 nm. (Sijo et al. 2017)

Spalovací syntéza je rychlý a energeticky účinný proces, kterým se připravují anorganické materiály metodou spalování. Dosahuje se při ní velmi vysokých teplot a velké rychlosti ohřevu. Umožňuje prozkoumání nových materiálů a mikrostruktur produktů. Spalování je definováno jako sled exotermních reakcí mezi palivem a okysličovadlem doprovázený výrobou tepla a konverzí chemických látek. Další definice je obdobná, spalování je chemická reakce mezi látkami, za přítomnosti kyslíku, doprovázená tvorbou tepla a světla. Typickým rysem této reakce je využití generovaného tepla pro ohřev reagujících látek. Uvolňované teplo tak nahrazuje dlouhodobý ohřev pecí a doba reakce je proto kratší, šetří se náklady na energii a produktivita reakce je o mnoho větší. Okamžik, kdy dojde k zapálení směsi, může probíhat dvěma způsoby. První možností iniciování reakce je zapálení směsi v jednom bodě, kdy se plamen následně šíří přes zbytek vzorku. Druhou variantou je zahřívání celého vzorku na určitou teplotu a následné spalování poté probíhá současně ve všech místech reagující směsi.

Současný výzkum umožňuje výpočet adiabatické teploty. Musíme však pro něj znát entalpickou změnu reakce, počáteční teplotu, stechiometrický koeficient produktů, tepelnou kapacitu produktů a fázovou transformaci. Spalovací syntéza je zahájena při pokojové teplotě ($T_0 = 298 \text{ K}$), na tuto teplotu jsou v tabulkách vztažena entalpická data. Kritériem pro průběh reakce je množství uvolněného tepla, které musí být dostačující k roztavení reaktantu s nejnižším bodem tání. Pro adiabatické spalování můžeme určit i rychlost šíření reakce v homogenní směsi. Můžeme také vypočítat rychlost šíření reakce, kdy potřebnými veličinami jsou tepelná vodivost, daná konstantní funkce závislá na pořadí kroků reakce, hustotu, teplo reakce, univerzální plynovou konstantu, adiabatickou teplotu, aktivační energii a preexponenciální konstantu. Ve skutečném heterogenním materiálu však tyto

hodnoty ovlivňuje řada faktorů, mezi které patří například ředění, predehřívání či heterogenita mikrostruktury výchozí látky.

Spalovací syntéza byla již od počátku svého objevení používána k přípravě velkého množství anorganických materiálů, keramiky, kovů a jejich kompozit v různých formách prášků či nátěrů. Tato metoda je energeticky efektivnější a rychlejší než běžná syntéza v pevném stavu. V nedávných letech prošla spalovací syntéza velkým pokrokem, co se týče inovací v procesech a materiálech. Je technikou pro výrobu termoelektrických materiálů, supervodičů s nulovým odporem, materiálů s potenciálem pro využití v oblasti superkondenzátorů, materiálů pro lékařské účely. Spalovací syntéza je známá již 51 let, ale stále se objevuje něco nového. V posledních letech se dělaly výzkumy především v těchto čtyřech směrech. Studovala se povaha spalování pevných látek v menších časových a prostorových měřítcích, zkoumá se vztah mikrostruktury reaktantů a reakční kinetiky. Dále se tato metoda zkouší kombinovat i s jinými technikami. Plánuje se využití spalovací syntézy pro přípravu velkého množství prvků periodické tabulky. Tato metoda má díky své energetické úspornosti a časové nenáročnosti budoucnost v mnoha odvětvích a bude přinášet výsledky se stále zlepšujícím se efektem. (Liu et al. 2018)

V současné době existuje několik metod přípravy nanočástic oxidu železa, mezi ně patří pyrolýza, termolýza, hydrotermální metoda, ale žádná z nich neprobíhá přímou syntézou výchozích látek v čistém krystalickém stavu. (Deshpande et al. 2004)

Spalovací syntéza je typická exotermní reakce mezi dobře smísenými reaktanty, při které se dosahuje rychlé a velmi ekonomicky výhodné syntéze částic. Touto metodou lze získat různé druhy oxidů, karbidů, nitridů či boridů. Vlastnosti výsledného produktu jsou závislé na velikosti zrn výchozích látek a na reakční teplotě. Jednotlivé fáze produktu, morfologie, velikost částice a povrchová plocha mohou být do jisté míry upraveny změnou hodnoty molárního poměru výchozích látek (paliva a oxidačního činidla) či změnou hodnoty pH daného roztoku. Těmito změnami dochází k zvýšení teploty během spalovací reakce, ke zlepšení krystalinity, k výraznější aglomeraci a dalším úpravám vlastností. Pokud je hodnota molárního poměru rovna 1, není zapotřebí atmosférického kyslíku pro úplnou oxidaci.

Při molárním poměru větším či menším než 1 obsahuje reakční směs nadměrné množství paliva, v druhém případě je ho naopak nedostatek. Jako paliva se používají ve vodě rozpustné organické látky obsahující velké množství uhlíku a vodíku, které usnadňují uvolňování tepla během reakce. Spouští spalovací reakci s dusičnany kovů už při nízkých teplotách, a tím tuto metodu zefektivňuje. Při stavu, kdy je množství paliva i oxidačního činidla v rovnováze, spalování probíhá intenzivně a je úplné, dochází ke generování velkého množství tepla. Pokud je však paliva oproti oxidačnímu činidlu málo nebo moc – jeden z reaktantů je v nadbytku – zůstávají v produktu stopové nečistoty, kvůli odlišnému, nevyhovujícímu průběhu reakce. Příliš vysoká hodnota molárního poměru zapříčiňuje pokles spalovací teploty, a tím následně i inhibuje redukci oxidů kovů. Spalovací syntéza se v posledních letech stala celosvětově využívanou metodou přípravy velkého množství nanomateriálů. Vzhledem ke své jednoduchosti, efektivnosti a nízkým nákladům se používá čím dál více. Stále se zkoumají možnosti, jak ovlivnit průběh reakce a vlastnosti produktů tak, aby byly co nejvýhodnější. (Wen a Wu 2014)

Proces spalovací syntézy je založen na vysoce exotermní, soběstačné reakci, během níž se vytváří velké množství tepla. Povaha spalovacího procesu lze ovlivnit a částečně i řídit oxidačními či redukčními charakteristikami výchozích látek, ty můžeme měnit hodnotou molárního poměru daných reaktantů. (Sheng et al. 2018)

3. Experimentální část

3.1 Přístroje pro zkoumání specifických vlastností produktů

3.1.1 Termogravimetrický analyzátor (TGA)

Termogravimetrická analýza byla provedena přístrojem TGA Q500 se všemi vzorky používaných čistých látek i směsí v atmosféře syntetického vzduchu o průtoku 60,0 ml/min. Byla důležitým indikátorem ke zjištění počtu molekul vody vázaných v krystalech hydrátu.

3.1.2 Optický mikroskop

Pro snímky získaných produktů byl použit světelný mikroskop Nikon Eclipse ME600 s digitální barevnou CCD kamerou Nikon a posuvným stolcem pro automatické snímání složeného obrazu.

3.1.3 Konfokální mikroskop

Struktura povrchu produktů byla zkoumána na konfokálním mikroskopu S Neox od firmy Sensofar. Pro mikroskopii byl použit konfokální objektiv se zvětšením 20x a 50x. Výsledné produkty byly rozdrceny na prášek a nanесeny jako tenká vrstva na podložní sklo. Konfokálním mikroskopem tak nešlo zachytit celistvé kousky produktu. Ze získaných fotek je vidět, jak jednotlivé částice utváří povrch. U prášku nelze dosáhnout homogenity, a tak je povrch velmi členitý.

3.1.4 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Analýza DSC byla prováděna na přístroji Mettler Toledo DSC1 v atmosféře syntetického vzduchu, použitá rychlost ohřevu byla nejprve 10 °C/min, poté se dle potřeb ještě snižovala. Data byla vyhodnocena pomocí příkazu DSC/Purity Plus v obslužném softwaru.

3.1.5 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)

Snímky pro bakalářskou práci byly pořízeny na přístroji Vega3 LM od firmy TESCAN, na kterém bylo využito pracovního vakua parametrů $<9 \times 10^{-3}$ Pa. Maximální zorné pole tohoto mikroskopu je 70,0 mm.

3.2 Webové softwary pro vyčíslování rovnic

Vyčíslování chemických rovnic pro spalovací syntézu je velmi náročné. Nelze přesně určit oxidační stav, správné stechiometrické koeficienty se musí určit metodou, kdy si řekneme, jak moc lze co oxidovat a kolik je pro reakci potřeba kyslíku. Pracujeme s tím, že dusičnan kyslíky dodává, naopak glycin (nebo jiné palivo) kyslíky spotřebovává. Tato metoda je však obtížná, a proto jsem pro výpočet stechiometrických koeficientů použila webovou aplikaci pro vyčíslování chemických rovnic. Zнала jsem výchozí látky i produkty reakce, ty bylo zapotřebí zapsat do aplikace a výsledné stechiometrické koeficienty už jsem získala snadno.

$$\text{fe(no3)3} + \text{ch2nh2cooh} = \text{fe2o3} + \text{n2} + \text{co2} + \text{h2o}$$

[Rozšířené hledání](#)

$$6 \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 10 \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} \rightarrow 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 14 \text{N}_2 + 20 \text{CO}_2 + 25 \text{H}_2\text{O}$$

Obrázek 3 Ukázka webové stránky <http://chemequations.com/cs/>

Tato webová aplikace pro vyčíslování rovnic je velmi snadná na ovládání. Stačí zapsat chemickou rovnici, u značek prvků se nemusí rozlišovat velká a malá písmena, a potvrdit. Výsledkem je vyčíslená rovnice, přeepsaná do správné podoby, číslice v sloučeninách se automaticky změni na dolní indexy, a navíc číselné koeficienty jsou barevně odlišené. (Punčochář nedatováno)

Enter a chemical equation to balance:

$$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
Balance

Balanced equation:

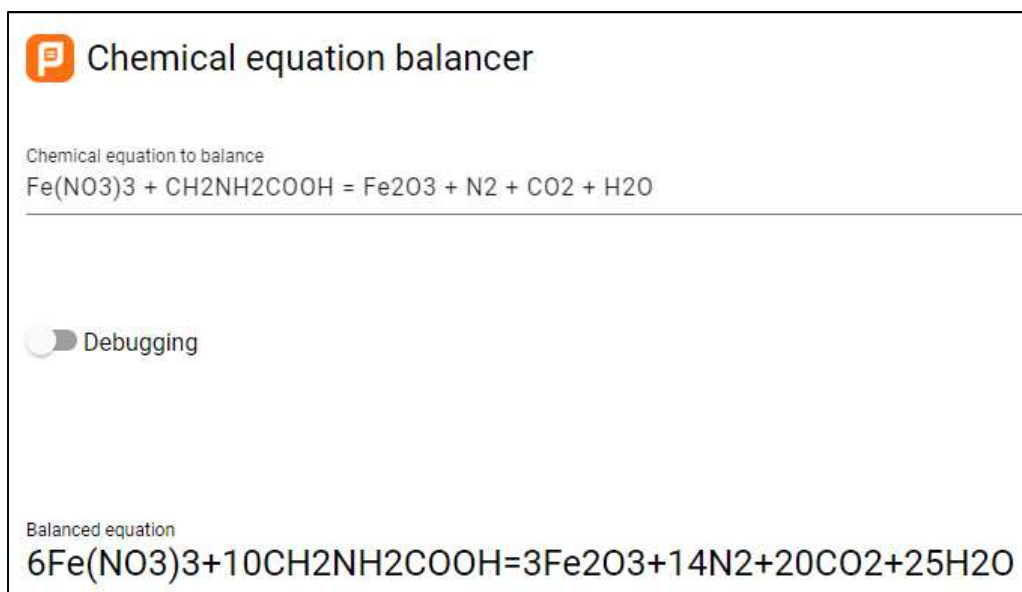
$$6 \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 10 \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} = 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 14 \text{N}_2 + 20 \text{CO}_2 + 25 \text{H}_2\text{O}$$

| Reaction stoichiometry | | | Limiting reagent | |
|------------------------|-------------|------------|----------------------|----------------------|
| Compound | Coefficient | Molar Mass | Moles | Weight |
| Fe(NO3)3 | 6 | 241.8597 | <input type="text"/> | <input type="text"/> |
| CH2NH2COOH | 10 | 75.0666 | <input type="text"/> | <input type="text"/> |
| Fe2O3 | 3 | 159.6882 | <input type="text"/> | <input type="text"/> |
| N2 | 14 | 28.0134 | <input type="text"/> | <input type="text"/> |
| CO2 | 20 | 44.0095 | <input type="text"/> | <input type="text"/> |
| H2O | 25 | 18.01528 | <input type="text"/> | <input type="text"/> |

Units: molar mass - g/mol, weight - g.

Obrázek 4 Ukázka webové stránky <https://www.webqc.org/balance.php>

Do této aplikace se musí psát správně značky prvků, dodržovat velká a malá písmena. Výsledná rovnice se zobrazí s dolními indexy ve sloučeninách a s barevně odlišenými stechiometrickými koeficienty. Velkou výhodou aplikace je to, že se spolu s rovnicí zobrazí i tabulka, ve které jsou molární hmotnosti sloučenin. Při námi zvolené hmotnosti či zadání látkového množství u jedné ze sloučenin se dopočítají všechny ostatní hodnoty. (webqc.org 2019)



The screenshot shows a web application titled "Chemical equation balancer". It features a text input field containing the unbalanced chemical equation: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Below the input field is a "Debugging" toggle switch, which is currently turned off. At the bottom of the interface, the balanced equation is displayed: $6\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 10\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} = 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 14\text{N}_2 + 20\text{CO}_2 + 25\text{H}_2\text{O}$.

Obrázek 5 Ukázka webové stránky <https://planetcalc.com/6145/>

Při zápisu reakce do této aplikace je opět nutné dodržovat velká a malá písmena při zadávání značek prvků. Výsledná rovnice se automaticky nepřepíše do tvaru s dolními indexy a je proto velmi nepřehledná, není na první pohled jasné, o které jde sloučeniny. (PlanetCalc 2019)

4. Výsledky a jejich diskuze

4.1 První řada experimentů

Prvním pokusem byla reakce nonahydrátu dusičnanu železité za použití glycinu jako paliva probíhající podle rovnice

$6 \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 10 \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} \rightarrow 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 14 \text{N}_2 + 20 \text{CO}_2 + 25 \text{H}_2\text{O}$.
Z rovnice této reakce jsem zjistila molární poměr výchozích látek. Stanovila jsem si přibližné množství produktu, které jsem chtěla získat. Pomocí této hodnoty

a molárního poměru jsem vypočítala potřebnou hmotnost daných reaktantů. Nonahydrátu dusičnanu železitého jsem navázila 8,38 g a hmotnost glycinu byla 2,59 g.

Pro druhý experiment jsem si určila vlastní molární poměr tak, aby bylo množství paliva větší než množství oxidovadla, a obdobně jako v prvním pokusu jsem vypočítala potřebnou hmotnost výchozích látek. Při této reakci jsem pracovala s 8,38 g nonahydrátu dusičnanu železitého a 4,67 g glycinu.

U obou reakcí jsem poté postupovala stejně. Navážku nonahydrátu dusičnanu železitého jsem rozpustila ve 100 ml kádince ve 30 ml destilované vody, přidala glycin a vzniklou směs důkladně promíchala (viz Obrázek 6). Po získání homogenního roztoku jsem kádinky dala do pece předehřáté na 58 °C. Takto jsem roztoky nechala sušit po dobu dvou dnů. Po odpaření přebytečné vody se stal z roztoků hustý gel (viz Obrázek 7).



Obrázek 6 Roztoky nonahydrátu dusičnanu železitého s glycinem před sušením



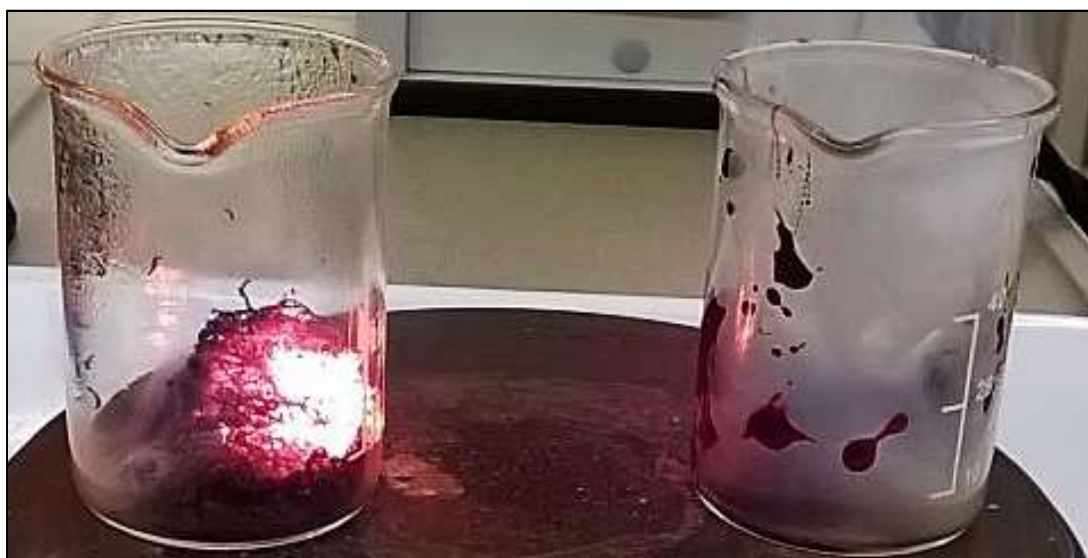
Obrázek 7 Roztoky po vysušení v peci

Navázila jsem do dvou 50 ml kádinek přibližně 1,4 g z obou směsí. Kádinky jsem umístila na vařič a zahřívala. Během pár minut došlo k samovolné reakci, kdy celá hmota postupně prohořela. Průběh reakce byl různý, směs s menším množstvím paliva hořela zářivým plamenem, zatímco druhá směs spíše doutnala (viz Obrázek 8,

Obrázek 9). Postupně se vytvořila křehká struktura. Výsledný produkt se už napohled lišil v závislosti na množství paliva. Ze směsi s menším množstvím paliva vznikly velmi tenké provazce (viz Obrázek 11), naopak produkt z druhé směsi s větším množstvím paliva byl kompaktnější (viz Obrázek 12).



Obrázek 8 Průběh reakce



Obrázek 9 Průběh reakce



Obrázek 10 Konečná fáze reakce



Obrázek 11 Produkt reakce směsi s molárním poměrem hodnoty 1



Obrázek 12 Produkt reakce směsi s nadbytkem paliva

Další pokus s připravenou směsí z předchozího experimentu byl obdobný pouze s větší navázkou. Směs s větším množstvím paliva byla více viskózní a na počátku zahřívání se téměř přeměnila v roztok (viz Obrázek 14). Reakce probíhala mnohem rychleji a byla ještě efektnější než při prvním experimentu. Na rozdíl od prvního pokusu, kdy se směs s větším množstvím paliva zapálila o něco později, tentokrát začala reagovat dříve než druhá směs (viz Obrázek 15). Směs s molárním poměrem výchozích látek hodnoty 1 vzplanula jasným plamenem (viz Obrázek 16). Opět se vytvořily křehké struktury z obou směsí a jejich vzhled byl velice podobný těm z prvního pokusu (viz Obrázek 17, Obrázek 18).



Obrázek 13 Počátek zahřívání



Obrázek 14 Roztékání směsi s nadbytkem paliva



Obrázek 15 Průběh reakce



Obrázek 16 Vzplanutí směsi s molárním poměrem hodnoty 1



Obrázek 17 Produkt reakce směsi s molárním poměrem hodnoty 1



Obrázek 18 Produkt reakce směsi s nadbytkem paliva

4.2 Druhá řada experimentů

Pro studium termodynamiky reakcí jsme využili výpočty z publikovaných termodynamických dat a také metodu DSC.

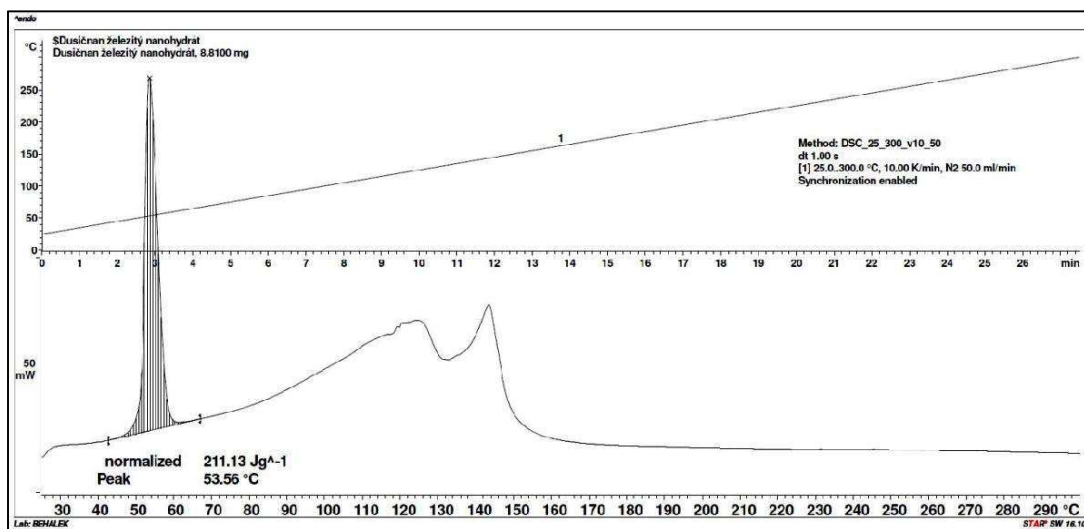
Tabulka 3 Publikovaná data ΔH° pro studované materiály

| sloučenina | ΔH_f° [kJ/mol] |
|----------------------------------|-----------------------------|
| dusičnan železitý nonahydrát (s) | -3285,3 |
| dusičnan železitý bezvodý (s) | -674,9 |
| glycin (s) | -528,5 |
| močovina (s) | -333,5 |
| kyselina citronová (s) | -1543,8 |
| oxid železitý (s) | -824,2 |
| voda (g) | -241,818 |
| oxid uhličitý (g) | -393,51 |

Výpočty byly provedeny podle rovnice:

$$\Delta H_{\text{reakce}} = \sum \Delta H_{\text{produktů}} - \sum \Delta H_{\text{reaktantů}}$$

Odstraňování vody z nonahydrátu dusičnanu železitého je endotermní reakce. Podle TGA i DSC probíhá ve více stupních (2-3), přičemž při odstraňování poslední vody začíná docházet k rozkladu dusičnanových aniontů. Přesnější oddělení jednotlivých reakcí se nám podařilo pouze pro první dvě molekuly vody ze struktury. Podle TGA jde o odchod přibližně 8 % hmotnosti při teplotě okolo 55 °C. V DSC byla naměřena endotermní entalpie v hodnotě 211,13 J/g, pro 2 molekuly vody z nonahydrátu to odpovídá cca 85,3 kJ/mol (vztaženo na původní nonahydrát).

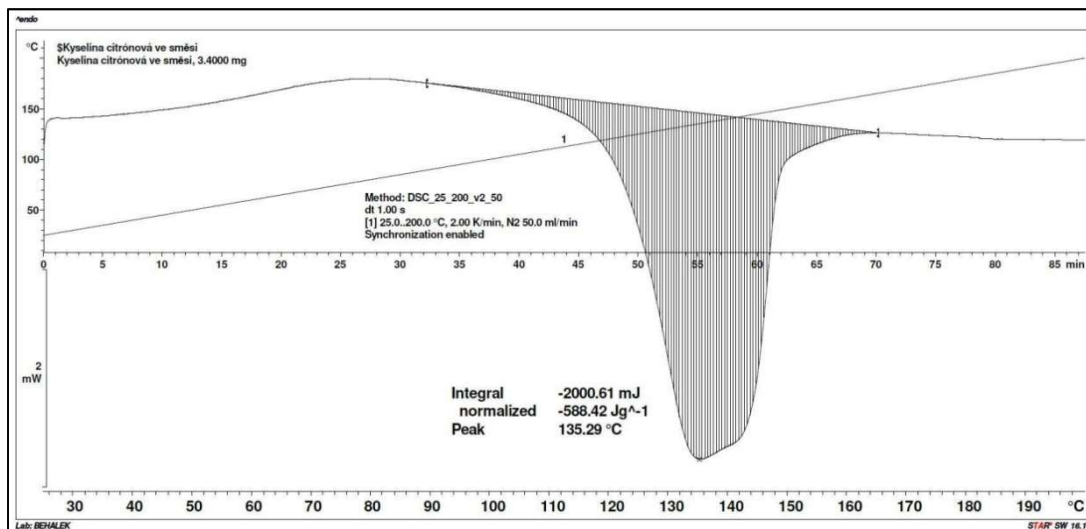


Obrázek 19 Záznam DSC ohřevu nonahydrátu dusičnanu železitého

Výpočet potřebné energie na odstranění veškeré vody z nonahydrátu z termodynamických dat dává hodnotu 434,038 kJ/mol. Experimentální a vypočtené hodnoty jsou poměrně ve shodě (uvažujeme-li odstranění prvních dvou molekul vody ze struktury).

Pro stanovení exotermního reakčního tepla byla vybrána směs nonahydrátu dusičnanu železitého s kyselinou citrónovou předsušená na cca 65 °C. Při měření teploty reakce pomocí termočlánku dosáhla nejvyšší hodnota pouze přibližně 400 °C. Protože u DSC na FS jsou používány hliníkové kelímky na měřené vzorky, nebylo možné zkoušet reakce, které probíhaly při červeném žáru (nad bodem tání hliníku). Podle výsledků z TGA probíhá reakce s kyselinou citrónovou ve dvou oddělených stupních. Pro citlivou metodu DSC jsme zkoušeli postupně snižovat navážku vzorku a rychlost ohřevu, až se podařilo získat přiměřeně spolehlivou hodnotu endotermní

energie reakce. Konečné parametry měření byly rychlost zvyšování teploty 2 K/min a navážka 3,4 mg. Integrovaný pík vykazuje také složení ze dvou reakcí.



Obrázek 20 Záznam DSC ohřevu směsi kyseliny citronové s nonahydrátem dusičnanu železitého

Přepočítání na mol směsi není vzhledem k jejímu předsušení možné spolehlivě provést.

Tabulka 4 Vypočtené hodnoty exotermních energií v reakcích na základě publikovaných termodynamických dat

| palivo | ΔH° reakce kJ/mol | ΔH° reakce kJ/mol Fe ₂ O ₃ |
|--------------------|--------------------------------|---|
| kyselina citronová | -4741,632 | -1580,544 |
| močovina | -1324,55 | -1324,55 |
| glycin | -4449,62 | -1483,21 |

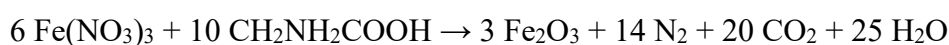
Využívaná data byla získána z publikací: (Vohlídal et al. 1999), (Lide 2008), (Chase a National Institute of Standards and Technology (U.S.) 1998).

Tabulka 5 Navážky výchozích látek pro přípravu směsí

| | množství paliva (g) | množství nonahydrátu dusičnanu železitého (g) |
|--------------------|---------------------|---|
| glycin | 5,19 | 16,66 |
| kyselina citrónová | 6,63 | 16,72 |
| močovina | 6,21 | 16,79 |
| sacharóza | 4,43 | 16,69 |
| urotropin | 4,7 | 16,61 |
| glykol | 3,85 | 16,74 |
| kyselina askorbová | 5,52 | 16,79 |

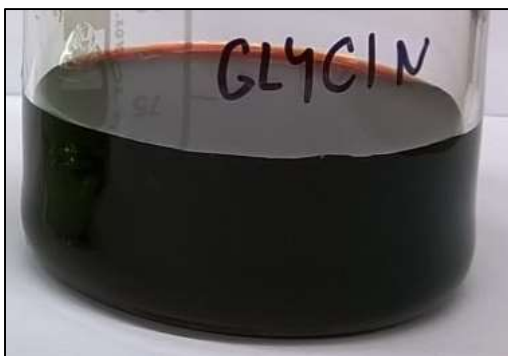
Tabulka obsahuje hodnoty, které jsem navážila pro přípravu jednotlivých roztoků nonahydrátu dusičnanu železitého s danými palivy.

Glycin



Prvním palivem, se kterým jsem reakci zkoušela, byl glycin. Připravený tmavě červený roztok vysušením změnil barvu na světle červenohnědou (viz Obrázek 21, Obrázek 22). Pro reakci jsem navážila 2,7 g vysušené směsi. Reakce naběhla okamžitě po postavení kádinky se směsí na rozpálený vaříč. Směs prohořela jasným plamenem, nebyly viditelné žádné páry. Na pohled velmi efektní reakce proběhla za pouhých 10 sekund od začátku zahřívání. Produktem této reakce byla křehká vlákna oxidu železitého.

Větší navážka připravené vysušené směsi průběh reakce nijak významně neovlivnila. Směs opět vzplanula okamžitě při kontaktu s horkou deskou vaříče a celá prohořela jasným plamenem. Reakce trvala 10 sekund a produktem byly tenké šedé provazce oxidu železitého.



Obrázek 21 Roztok nonahydrátu dusičnanu železitého s glycinem

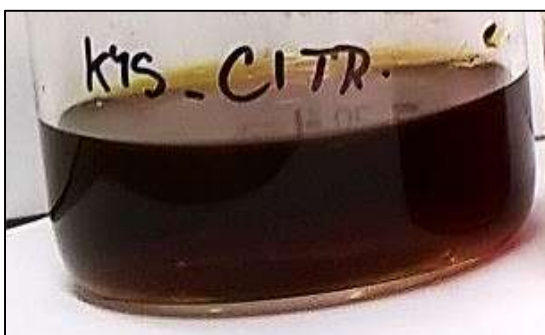


Obrázek 22 Vysušený meziprodukt

Kyselina citrónová



Odstín původního roztoku i vysušené směsi byl velmi podobný, měl červenohnědou barvu (viz Obrázek 23, Obrázek 24). Po 10 sekundách od začátku zahřívání se začaly uvolňovat oranžové dýmy a stěny kádinky se postupně orosily. V průběhu reakce změnila páry svou barvu na bílou. Celá reakce probíhala bez plamene, pouze se postupně měnila barva reagující směsi.



Obrázek 23 Roztok nonahydrátu dusičnanu železitého s kyselinou citrónovou



Obrázek 24 Vysušený meziprodukt

Urotropin



Barva směsi se po vysušení příliš nezměnila (viz Obrázek 25, Obrázek 26). Po prvních 10 sekundách zahřívání se začaly uvolňovat bílé páry, jejichž množství

s přibývajícím časem stále narůstalo. Směs vzplanula v následujících 10 sekundách jasným plamenem, který postupoval od okraje prášku. Postupně prohořela celá směs, kdy reakce trvala přibližně 30 sekund od prvního vzplanutí.



Obrázek 25 Roztok nonahydrátu dusičnanu železitého s urotropinem



Obrázek 26 Vysušený meziprodukt

Močovina



Směs po vysušení změnila barvu z tmavě oranžové na okrovou (viz Obrázek 27, Obrázek 28). Po 10 sekundách se ze směsi začalo uvolňovat malé množství bílých par. Čtyřicet sekund od počátku zahřívání se množství par o něco zvětšilo. V následujících 10 sekundách začala směs „bublat“. Suchý okrový prášek se postupně roztékal a přeměňoval na tmavý gel. Během toho se ze směsi uvolňovaly nažloutlé páry. Po necelých 2 minutách od startu směs vzplanula, v tomto případě ne od okraje, ale od středu a plamen postupoval na všechny strany k okrajům. Vzplanutí nastalo v okamžiku, kdy bylo dostatečné množství prášku přeměněno na gel. Celková doba reakce, při které se mimo již popsané děje orosily stěny kádinky, byla přibližně 2,5 minuty.



Obrázek 27 Roztok nonahydrátu dusičnanu železitého s močovinou

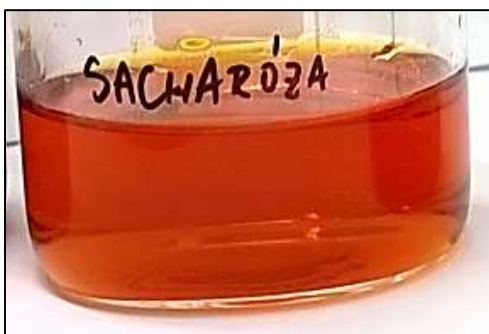


Obrázek 28 Vysušený meziprodukt

Sacharóza



Oranžový roztok se po vysušení přeměnil v zelenou pevnou látku (viz Obrázek 29, Obrázek 30). Po 20 sekundách od startu se barva nejtenčí vrstvy směsi začala měnit ze zelené na hnědou. Reakce postupovala směsí velmi pomalu, zvláště pak v místech silnější vrstvy prášku. V dalších 10 sekundách se uvolnilo nepatrné množství dýmu. Směs prohořela celá bez viditelného plamene během 5 minut.



Obrázek 29 Roztok nonahydrátu dusičnanu železitého se sacharózou



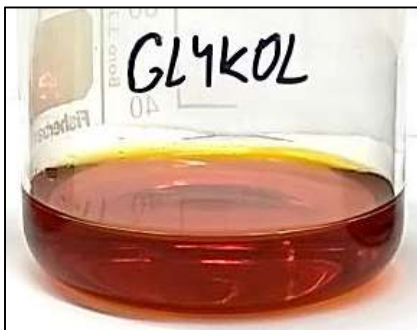
Obrázek 30 Vysušený meziprodukt

Glykol



Oranžová směs změnila po vysušení svou barvu na černou (viz Obrázek 31, Obrázek 32). Reakce směsi s glykolem nebyla vizuálně ničím zajímavá. Směs

negenerovala páry, ani nehořela jasným plamenem. Pouze se prášek teplem přeměnil na oxid železitý, konečnou fázi této metody přípravy. Celá reakce trvala pouze půl minuty.



Obrázek 31 Roztok nonahydrátu dusičnanu železitého s glykolem



Obrázek 32 Vysušený meziprodukt

Kyselina askorbová



Připravený roztok měl světle zelenou barvu (viz Obrázek 33), po vysušení se barva směsi změnila na tmavě zelenou (viz Obrázek 34). Pro reakci jsem navázila množství 3,4 g. Reakce začala již 5 sekund od startu zahřívání, kdy se nejtencí vrstva směsi začala měnit ze zelené na hnědou. Byl velmi dobře patrný přechod obou fází, protože na jejich rozhraní se objevovala jasná žlutá barva. Po 10 sekundách došlo k zamlžení kádinky. Reakce postupovala směsí velmi pomalu, obzvláště pak v silnější vrstvě prášku. Po 2 minutách od začátku byla přeměněna stále pouze polovina z reagující směsi. Celková doba reakce byla přibližně 4 minuty.

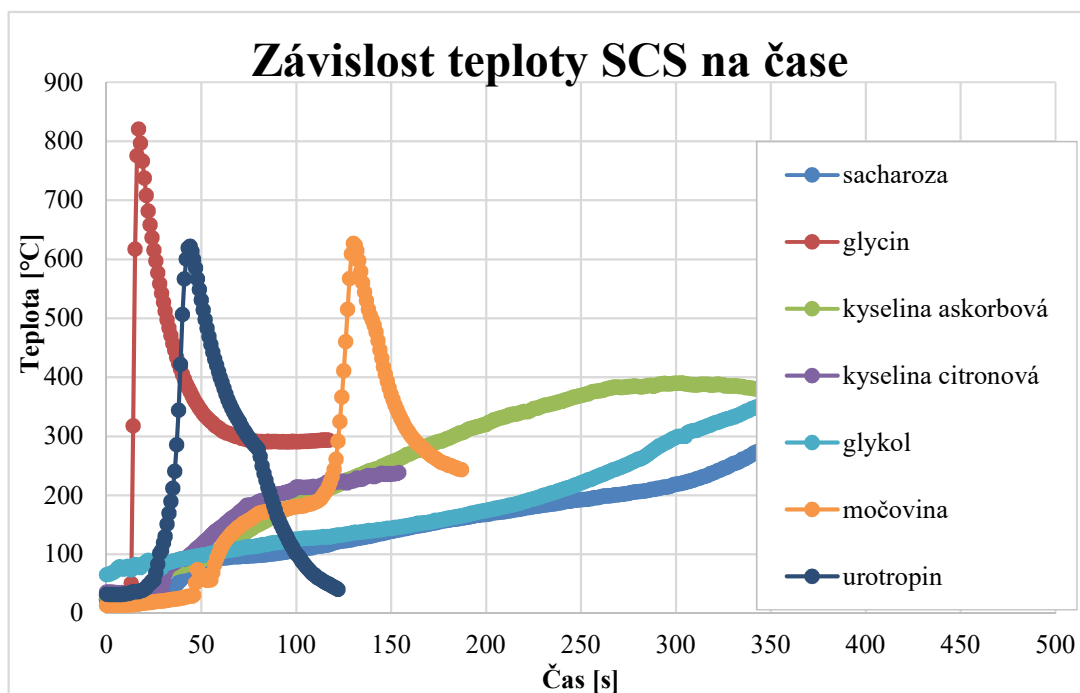


Obrázek 33 Roztok nonahydrátu dusičnanu železitého s kyselinou askorbovou



Obrázek 34 Vysušený meziprodukt

4.3 Třetí řada experimentů – měření teploty



Obrázek 35 Graf průběhu reakcí získaný z hodnot naměřených termočlánkem

Pozorovala jsem změnu teploty v průběhu reakce pomocí termočlánku umístěného doprostřed reagující směsi. Z grafu je zřejmé, že nejrychleji začala reakce ve směsi s glycinem a dosahovala také nejvyšší teploty až 800 °C. Směsi s kyselinou askorbovou, kyselinou citrónovou, glykolem a sacharózou nereagovaly tak bouřlivě. Reakce nebyla doprovázená jasným plamenem, tedy i dosažená teplota nebyla tak vysoká. Rychlý průběh měly naopak reakce se směsí urotropinu a močoviny, kdy

bylo při obou dosaženo teploty přibližně 610 °C. Použitý termočlánek od firmy Vernier měl citlivost 0,40 °C a přesnost ± 5 °C v intervalu -200 °C až 0 °C, $\pm 2,2$ °C v rozmezí 0 °C až 900 °C a ± 15 °C při teplotách od 900 °C do 1400 °C. Získaná data byla zaznamenávána přenosným dataloggerem LabQuest 2 od téže firmy Vernier.

Z vizuálního pozorování bylo zřejmé, že nejvyšší dosažená teplota při SCS reakcích závisí především na druhu paliva a částečně též na množství reagujících látek a na stechiometrickém poměru paliva k oxidovadlu. Pokud paliva neobsahovala dusík, potom nejvyšší teplota nedosáhla červeného žáru. Pokud jsme použili zřetelný přebytek paliva oproti reakčnímu schématu, potom dosažená teplota byla také nižší. Nejvyšší vizuálně posouzenou teplotu vykazovala reakční směs v množství 18 gramů, kterou jsme zkoušeli studovat průběh vývoje plynů při reakci.

Pro kvantitativní stanovení teploty při reakci jsme použili nejprve přímé měření teploty reakční směsi pomocí termočláneku. Naměřený průběh teplot ukazuje graf (viz Obrázek 35). Maximální naměřené teploty při použití paliv obsahující dusík přesahují 800 °C. Termočlánek však nebyl umístěn v nejteplejším místě směsi. Proto jsme odzkoušeli také měření teploty pomocí optického pyrometru. Zde byla určena teplota nejteplejšího místa při reakci s glycinem 980 °C. Měření teploty pomocí optického pyrometru vyžaduje poměrně velkou praxi a pohotovost při zaměření nejteplejšího místa vůči porovnávajícímu zhavenému vláknu, aby naměřená data mohla být považována za přesná. Infračervená termokamera má oficiální rozsah znázorňované barevné škály do 250 °C. Její využití nám tedy dalo kvantitativní informace o teplotě okolo reakčního centra, např. teplota odcházejícího kouře, teplota směsi těsně před zážehem spontánní reakce, teplota ohřívající ploténky nebo skleněné nádoby.

Použitá termokamera FLIR E5 má měřicí rozsah -20 °C až 250 °C s přesností ± 2 °C a teplotní citlivostí od 0,06 °C.



Obrázek 36 Měření teploty optickým pyrometrem a termokamerou

4.4 Způsoby ohřevu

Zkoušela jsem také různé způsoby ohřevu výchozí směsi. Prvním pokusem bylo zahřátí směsi na elektrickém vaříči. Průběh reakcí byl vždy jiný v závislosti na použitém palivu. Všechny směsi však vzplanuly, lišila se doba prvního zážehu a celkový čas, po který reakce probíhala.



Obrázek 37 Ohřev pomocí elektrického vaříče

Dalším pokusem bylo spuštění samozápalné reakce pomocí vyvinutí dostatečného tepla hořením organického rozpouštědla - acetonu. Experiment byl prováděn v porcelánové misce a reakce začala přibližně minutu a půl od zapálení acetonu. Nejprve hořelo pouze rozpouštědlo a směs urotropinu s glycinem se tím zahřívala a odpařovala se zbytková voda. Když bylo dosaženo požadované teploty, tak směs vzplanula. Začaly se tvořit dlouhé, křehké provazce produktu, které nejprve

zasahovaly i ven z porcelánové misky, ale když reakce pokračovala, stáhly se dovnitř. Vzniklé „hnízdo“ z jemným provazců (viz Obrázek 39, Obrázek 40, Obrázek 38) se i při lehkém dotyku rozpadalo.



Obrázek 38 Výsledný produkt ohřevu zapálením acetonu



Obrázek 39 Výsledný produkt ohřevu zapálením acetonu



Obrázek 40 Výsledný produkt ohřevu zapálením acetonu

Další metodou zapálení suché směsi nonahydrátu dusičnanu železitého s glycinem bylo její ohřátí v mikrovlné troubě. Výkon byl nastaven na 800 W a již po minutě a půl směs vzpanula. Celá reakce trvala přibližně 5 minut, dokud plamen neprošel celým množstvím. Produktem tohoto pokusu byly jemné, křehké šedočervené provazce.



Obrázek 41 Ohřev pomocí mikrovlnné trouby – počátek reakce



Obrázek 42 Ohřev pomocí mikrovlnné trouby – konec reakce



Obrázek 43 Produkt reakce při ohřevu v mikrovlnné troubě



Obrázek 44 Produkt reakce při ohřevu v mikrovlnné troubě

Vzplanutí předsušené směsi s glycinem nastalo i za pomoci ohřevu sluneční energií. Použili jsme obyčejnou lupu pro centralizaci slunečních paprsků a už po přibližně 3 sekundách začala směs reagovat. Vytvořila se křehká vlákna oxidu železitého, jejichž množství se odvíjelo od množství výchozí směsi.



Obrázek 45 Použitá lupa



Obrázek 46 Centralizace slunečních paprsků



Obrázek 47 Výsledný produkt – ohřev pomocí sluneční energie

4.5 Počáteční stav reaktantů

První z této série experimentů bylo připravení vodného roztoku reaktantů (nonahydrát dusičnanu železitého a glycin). Získaný roztok byl v kádince umístěn na vařič a zahříván. Reakce trvala velmi dlouho, přibližně 20 - 30 minut, protože se nejprve musela odpařit z roztoku voda.

Další metodou přípravy výchozí směsi bylo opět vytvoření vodného roztoku s různými druhy paliv. Roztoky ale byly na rozdíl od prvního pokusu umístěny na tři dny do sušičky při teplotě přibližně 70 °C. Tím se odstranila přebytečná voda a následně se zahřívala vysušená směs. Samotná reakce se díky tomu velmi urychlila, probíhala po dobu maximálně pěti minut.

Zkoušeli jsme také reakci, kdy jsme nevytvořili vodný roztok, ale pouze jsme smíchali výchozí látky (viz Obrázek 48). Voda obsažená v nonahydrátu přesto po chvíli rozpustila glycin a tím vznikla gelovitá směs (viz Obrázek 49). Přípravenou směs jsme zahřívali na vařiči, a vzhledem k malému množství vody naběhla samozápalná reakce během pár minut.



Obrázek 48 Směs nonahydrátu dusičnanu železitého s glycinem



Obrázek 49 Stav směsi po promíchání výchozích látek



Obrázek 50 Počátek zahřívání



Obrázek 51 Výsledná struktura



Obrázek 52 Produkt přímé reakce nonahydrátu dusičnanu železitého s glycinem

4.6 Množství reaktantů

Průběh reakce se lišil v závislosti na množství výchozí směsi. V případě, kdy byla navážka menší než 1,5 g, reakce probíhala bez viditelného efektu a reagující směs brzo vyhořela. Při větší navážce, okolo 3 g doprovázel reakci vizuální efekt, uvolňovalo se velké množství dýmu a směs v několika případech hořela jasným plamenem.

Zkoušeli jsme dokázat, že se během reakce generuje velké množství plynů, a proto jsme při jednom experimentu navážili přibližně 18 g předsušené směsi. Směs jsme umístili do skleněné trubice a zahřívali plynovým kahanem. Na konec trubice jsme připevnili balónek a pozorovali, jak se díky vznikajícím plynům nafukoval. Po odpaření dostatečného množství vody, která byla stále přítomna ve směsi, došlo k velmi bouřlivé reakci. Balónek praskl, tím bylo dokázáno, že vznikající plyny dosahují vysokých teplot, a celá směs prohořela tak rychle, že vylétla ze skleněné trubice. Není tedy bezpečné pro takový typ reakce pracovat s velkými navážkami.

4.7 Hodnocení produktů (foto, optický mikroskop, konfokální mikroskop, SEM)

Produktem reakce nonahydrátu dusičnanu železitého s glycinem byla ve většině případů tenká křehká vlákna. Měla šedou či načervenalou barvu, a při dotyku se rozpadla (viz Obrázek 53), tak vypadal produkt reakce, pokud byl molární poměr výchozích látek určený z rovnice reakce. Při nadbytku paliva vznikala kompaktnější struktura šedo-hnědé barvy (viz Obrázek 54).

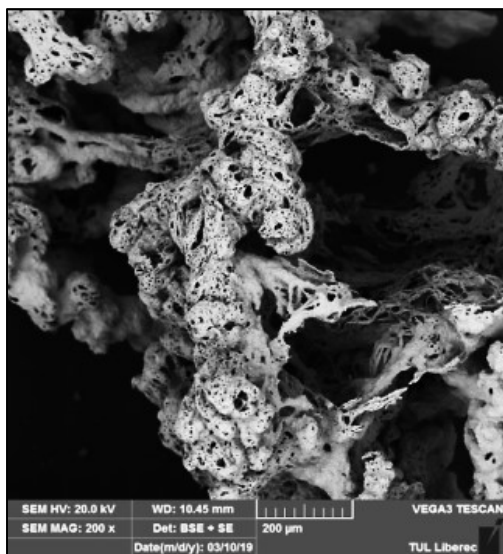


Obrázek 53 Výsledný produkt reakce s glycinem – molární poměr hodnoty 1

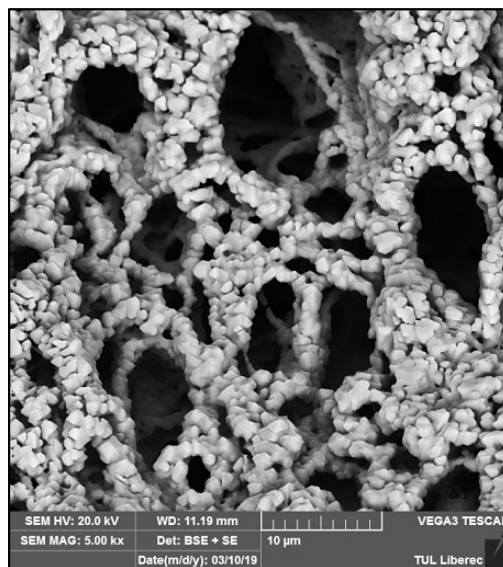


Obrázek 54 Výsledný produkt reakce s glycinem – nadbytek paliva

Na snímcích z rastrovací elektronového mikroskopu jsou jasně zřetelné póry na povrchu získaných částic. Ty vznikly díky generovaným plynům během reakce.



Obrázek 55 Produkt reakce s glycinem – fotografie ze SEM při zvětšení 200x

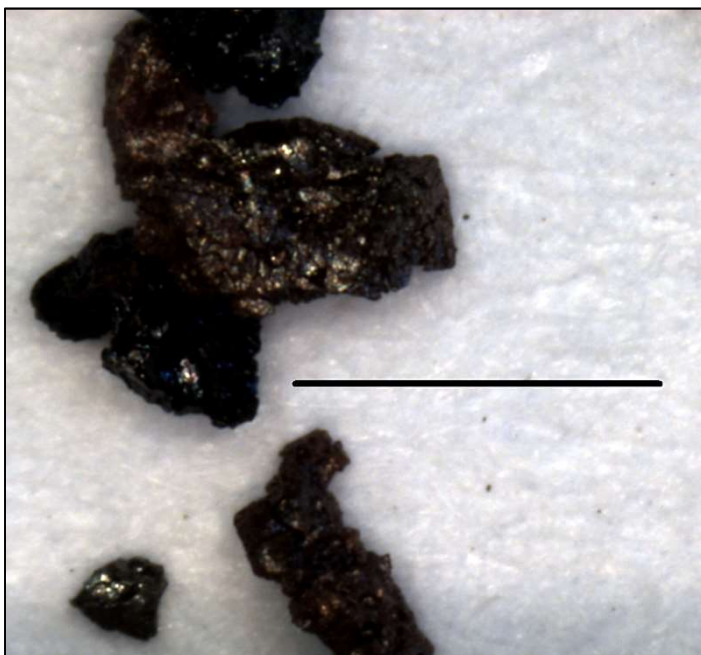


Obrázek 56 Produkt reakce s glycinem – fotografie ze SEM při zvětšení 5000x

Produktem reakce, kde jako palivo vystupovala kyselina citrónová, byla lesklá zrna šedohnědé barvy. Snímek z optického mikroskopu dokazuje, že průměrná velikost zrn byla 5 mikrometrů.

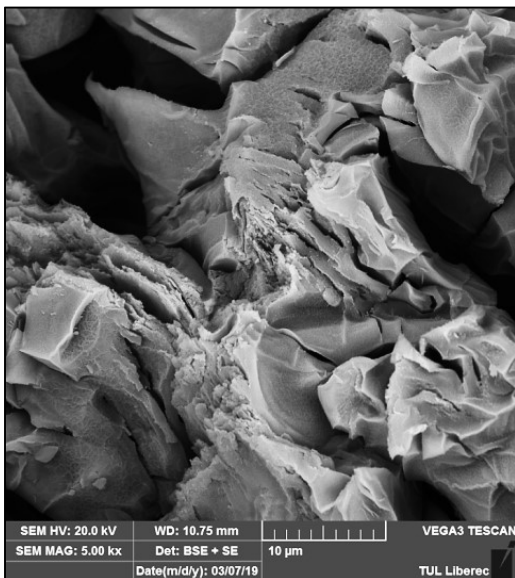


Obrázek 57 Výsledný produkt reakce s kyselinou citrónovou

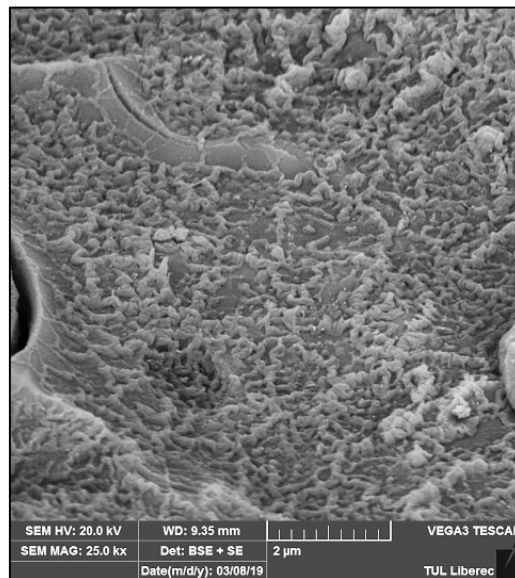


Obrázek 58 Produkt reakce s kyselinou citrónovou – fotografie z optického mikroskopu, délka odpovídá 5 mikrometrům

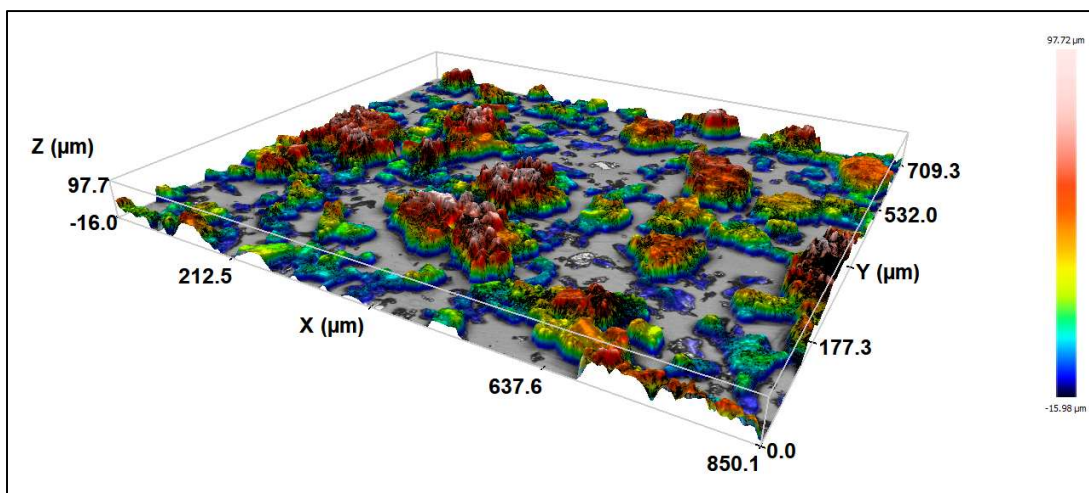
Snímky ze SEM a konfokálního mikroskopu ukazují hrubost povrchu získaných částic, ale pórů už se v tomto povrchu tolik nevyskytuje.



Obrázek 59 Produkt reakce s kyselinou citrónovou – fotografie ze SEM při zvětšení 5000x



Obrázek 60 Produkt reakce s kyselinou citrónovou – fotografie ze SEM při zvětšení 25000x

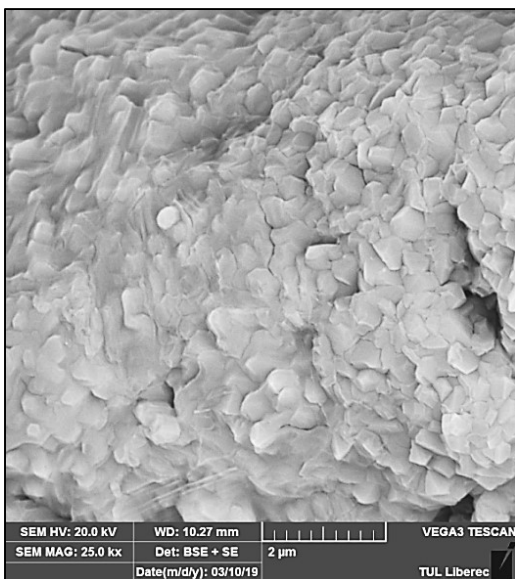


Obrázek 61 Snímek z konfokálního mikroskopu – produkt reakce s kyselinou citrónovou

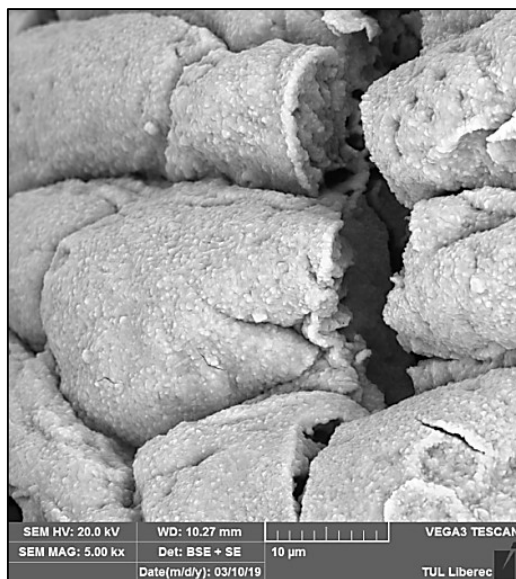
Ze směsi s urotropinem vznikala kompaktnější struktura, která se neskládala z tak jemných vláken, jako například u glycinu. Výsledný produkt měl šedou barvu a velmi členitý povrch.



Obrázek 62 Výsledný produkt reakce s urotropinem



Obrázek 63 Produkt reakce s urotropinem – fotografie ze SEM při zvětšení 25000x



Obrázek 64 Produkt reakce s urotropinem – fotografie ze SEM při zvětšení 5000x

Produkt reakce s močovinou byl vzhledově velmi podobný produktu reakce s urotropinem. Vznikala struktura šedé barvy, místy načervenalá, na povrchu opět velmi hrubá a strukturovaná.



Obrázek 65 Výsledný produkt reakce s močovinou

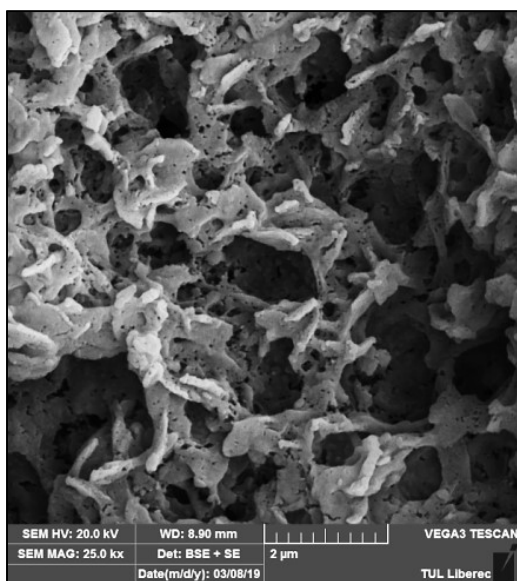


Obrázek 66 Výsledný produkt reakce s močovinou

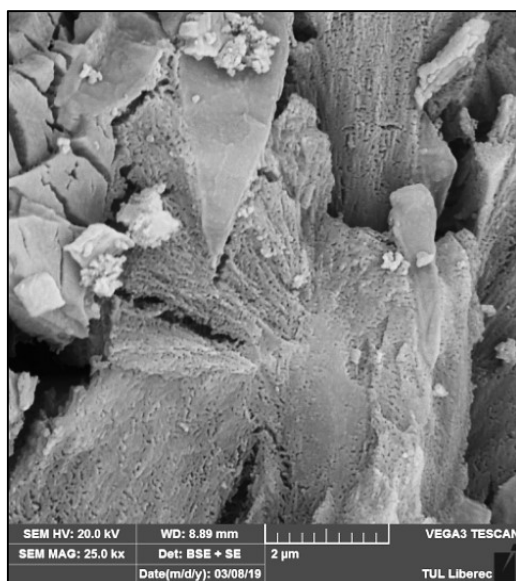
Reakcí nonahydrátu dusičnanu železitého se sacharózou vznikla světle hnědá práškovitá látka. Povrch jejích částic byl velmi členitý a porézní, jak je zachyceno na snímcích z rastrovacího elektronového mikroskopu.



Obrázek 67 Výsledný produkt reakce se sacharózou



Obrázek 68 Produkt reakce se sacharózou – fotografie ze SEM při zvětšení 25000x

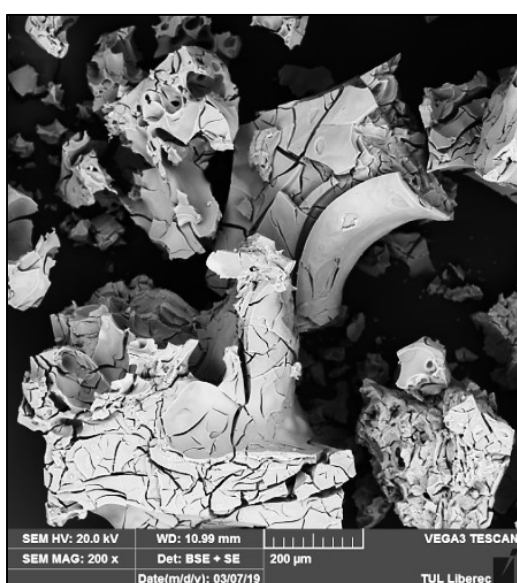


Obrázek 69 Produkt reakce se sacharózou – fotografie ze SEM při zvětšení 25000x

Produktem reakce s glykolem byla velmi lesklá černohnědá zrna. Tato látka vykazovala nejsilnější magnetické vlastnosti. Povrch jednotlivých částic obsahoval hodně prasklin a zvrásnění.



Obrázek 70 Výsledný produkt reakce s glykolem



Obrázek 71 Produkt reakce s glykolem – fotografie ze SEM při zvětšení 200x



Obrázek 72 Produkt reakce s glykolem – fotografie ze SEM při zvětšení 5000x

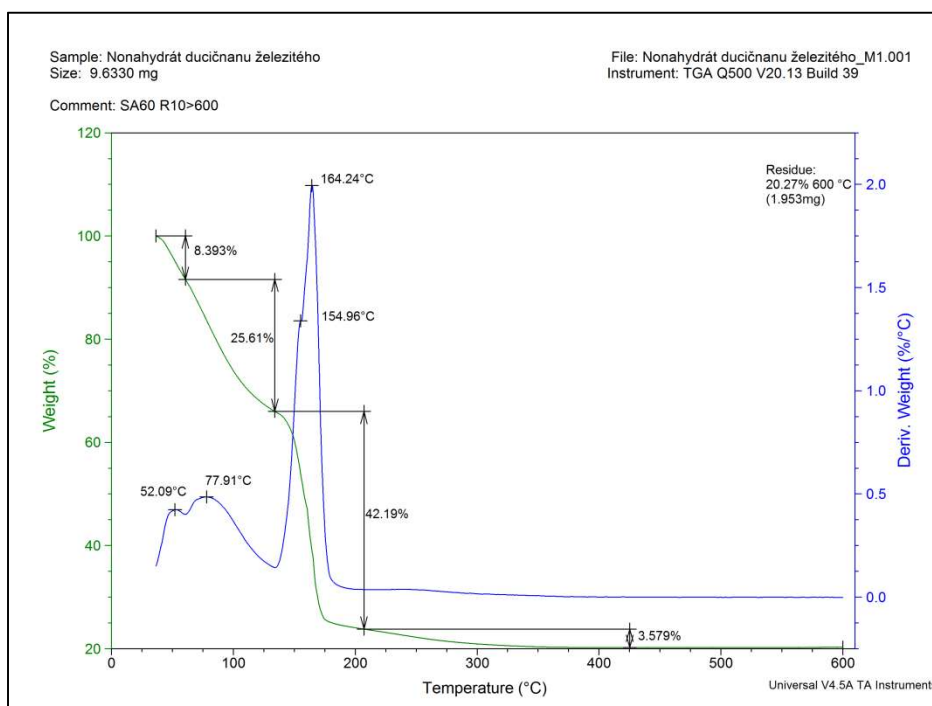
Reakcí s kyselinou askorbovou se vytvořila světle hnědá struktura. Na jejím povrchu byly zřetelné póry a praskliny.



Obrázek 73 Výsledný produkt reakce s kyselinou askorbovou

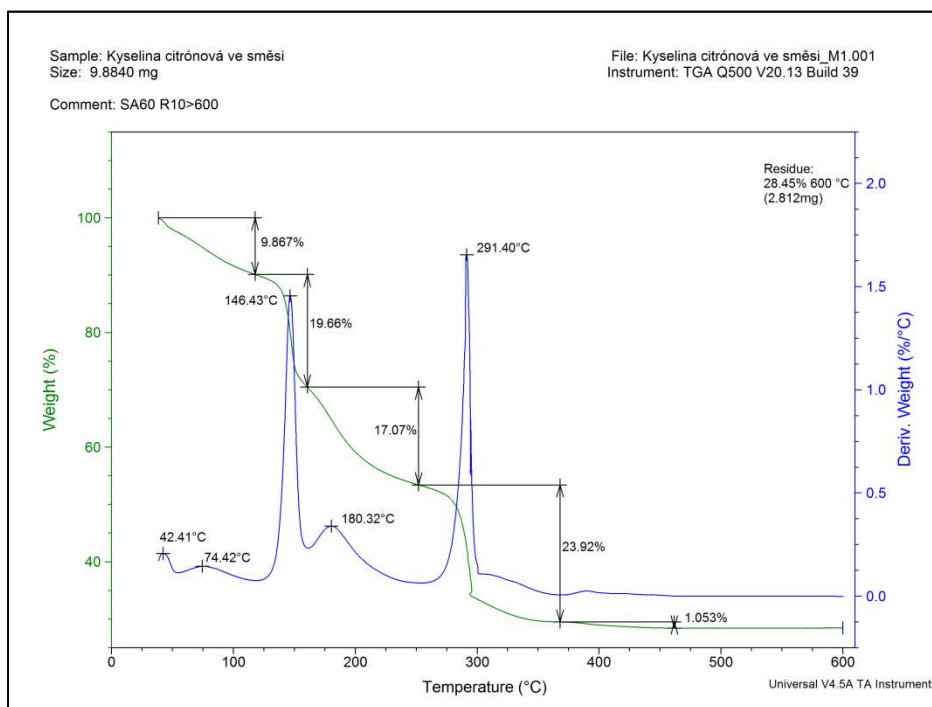
4.8 TGA

Z grafu záznamu průběhu reakce lze vyčíst, že již na teplotě 56 °C se rozložilo přibližně 8 % nonahydrátu dusičnanu železitého, pravděpodobně byl tento úbytek tvořen vodou obsaženou ve sloučenině. Při 164 °C už hmotnostní úbytek okolo 42 %.



Obrázek 74 Záznam z TGA – nonahydrát dusičnanu železitého

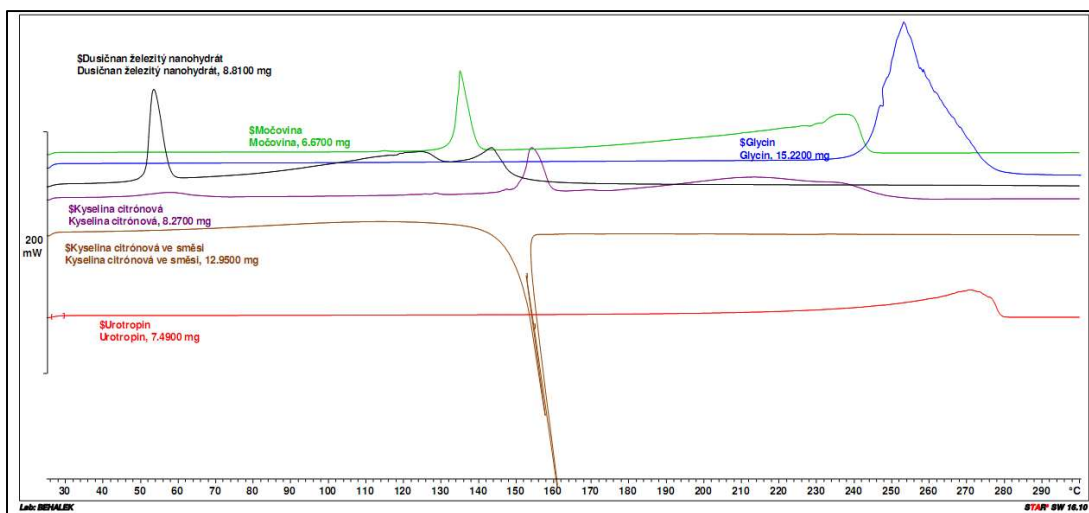
Průběh reakce kyseliny citrónové ve směsi s nonahydrátem dusičnanu železitého byl velmi odlišný. Z grafu je zřejmé, že reakce probíhala ve dvou stupních, kdy první rozklad vody nastal při 146 °C a druhý, významnější při 291 °C. Hmotnostní zbytek byl relativně velký okolo 28 %.



Obrázek 75 Záznam z TGA – kyselina citrónová ve směsi

4.9 DSC

Metoda DSC nám nemohla poskytnout komplexní data o průběhu všech reakcí. Systém přístroje na FS TUL pracuje s hliníkovým kelímkem na měřený vzorek, nemohli jsme tedy zkoušet reakce s teplotou nad 600 °C. Primární záznamy v grafu ukazují průběhy rozkladů nonahydrátu dusičnanu železitého a paliv uvedených v grafu v inertní dusíkové atmosféře. Zachycené DSC křivky tedy neodpovídají probíhajícím self-combustion syntézám. Rozkladné reakce byly endotermní, jediný pozorovaný exotermní děj probíhal při SCS reakci směsi dusičnanu železitého a kyseliny citrónové, předsušené na 75 °C. Tyto výsledky jsou komentovány v kapitole o termodynamických výpočtech.



Obrázek 76 Graf průběhu reakcí z DSC

4.10 Hodnocení magnetických vlastností produktů

Všechny získané částice byly silně přitahovány magnetem (viz Obrázek 77, Obrázek 78). Většinou produkt tvořil převážně maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), usoudili jsme tak z magnetických vlastností, ale především podle rezavé barvy, charakteristické právě pro maghemit. Tato fáze oxidu železitého pravděpodobně vznikla z magnetitu, který za normálního tlaku nevydrží vysokou teplotu.



Obrázek 77 Důkaz magnetických vlastností



Obrázek 78 Důkaz magnetických vlastností

5. Závěr

Prostudovala jsem reakce přípravy nanočástic oxidů označované jako SCS – solution combustion synthesis. Tyto reakce jsou v literatuře též nazývány self combustion synthesis, gel combustion synthesis, sol-gel combustion synthesis nebo self-propagating high-temperature synthesis. Uvedené názvy trochu vysvětlují průběh těchto reakcí. Vychází se tedy z roztoků, které zaručí co nejlepší homogenizaci reakčních směsí, reakce poté přechází přes fázi gelu, kde začíná exotermní reakce. Při ní se uvolňuje velké množství plynů a ty zajistí reakci většinou v povrchových blankách bublin o tloušťce desítek až stovek nanometrů. Tak mohou vznikat částice s relativně stejnými velikostmi zrn.

V rámci BP jsem sledovala reakce, při nichž jako oxidovadlo byl vždy použit dusičnan železitý. Hlavním důvodem tohoto výběru byla praktická nejedovatost vznikajících částic oxidů železa. Ve formě paliva byly odzkoušeny organické chemikálie – glycin, kyselina citronová, močovina, urotropin, kyselina askorbová, sacharóza a glykol. Byly řešeny otázky stechiometrie jednotlivých reakcí, částečně též ovlivnění průběhu reakce při přebytku paliva. Z vyřešených chemických reakcí byly počítány též množství plynných produktů při reakci a termodynamika reakcí (enthalpie reakcí). Zajímavé výsledky byly zjištěny při studiu způsobu ohřevu reakční směsi – lépe řečeno studiu dodávání aktivační energie pro samovolný průběh reakcí.

Chemické reakce byly podrobeny subjektivnímu posouzení, dále potom na části vzorků optickým mikroskopem, konfokálním mikroskopem, rastrovacím elektronovým mikroskopem. Všechny produkty měly barvu červenohnědou až tmavě hnědou s kovovým namodralým leskem. Samostatně byly posuzovány i magnetické vlastnosti produktů. Všechny produkty byly přitahovány magnetem. Znamená to tedy, že kromě hematitu byl v produktech přítomen maghemit případně i magnetit. Zaručení přítomnosti magnetitu by vyžadovalo využití širokoúhlého rozptylu rentgenových paprsků, tato metoda však není v současné době na TUL k dispozici.

Reakce SCS jsou použitelné ve školní výuce za předpokladu, že do reakce bude vstupovat omezené množství nonahydrátu dusičnanu železitého (prozatímní limit 3 gramy). Při větších dávkách se vyvine při reakci takové množství tepla, které

může poškodit skleněné chemické nádoby a množství uvolněných plynů při reakci může transportovat tuhé částice mimo reakční nádoby.

V návazném studiu bych doporučovala zaměřit se na další látky ve formě paliv, např. látky, které by splňovaly požadavky „green synthesis“ – tedy čaje, extrakty z rostlin a jiné „nechemikálie“. Dále by bylo vhodné najít charakterizační metody, které by jasněji vyjádřily typ oxidů železa v produktu podle použitého paliva a stechiometrického poměru paliva a oxidovačla. Protože světelné efekty byly pozorovány pouze u paliv obsahujících ve struktuře dusík, bylo by vhodné zkusit směsi paliv.

Videa pořízená během experimentů k bakalářské práci jsou uložena na <http://bit.ly/scstul>.

6. Literatura

ARUNA, Singanahally T. a Alexander S. MUKASYAN, 2008. Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. **12**(3–4), 44–50. ISSN 13590286. Dostupné z: doi:10.1016/j.cossms.2008.12.002

DESHPANDE, Kishori, Alexander MUKASYAN a Arvind VARMA, 2004. Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties. *Chemistry of Materials* [online]. **16**(24), 4896–4904. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Dostupné z: doi:10.1021/cm040061m

GONZÁLEZ-CORTÉS, Sergio L. a Freddy E. IMBERT, 2013. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). *Applied Catalysis A: General* [online]. **452**, 117–131. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2012.11.024

CHASE, M. W. a NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (U.S.), ed., 1998. *NIST-JANAF thermochemical tables*. 4th ed. Washington, DC : New York: American Chemical Society ; American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology. ISBN 978-1-56396-831-0.

KOPP ALVES, Annelise, Carlos P. BERGMANN a Felipe Amorim BERUTTI, 2013. Combustion Synthesis. In: Annelise KOPP ALVES, Carlos P. BERGMANN a Felipe Amorim BERUTTI *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, s. 11–22 [vid. 2019-03-14]. ISBN 978-3-642-41274-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-41275-2_2

LIDE, David R., ed., 2008. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 88th ed. Boca Raton, Fla. London: CRC. ISBN 978-0-8493-0488-0.

LIU, Guanghua, Kexin CHEN a Jiangtao LI, 2018. Combustion synthesis: An effective tool for preparing inorganic materials. *Scripta Materialia* [online]. **157**, 167–173. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2018.08.022

MUKASYAN, Alexander S., Paul EPSTEIN a Peter DINKA, 2007. Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute* [online]. **31**(2), 1789–1795. ISSN 15407489. Dostupné z: doi:10.1016/j.proci.2006.07.052

ORDOÑEZ, Aparicio a Claudia Jeannette SARITA, 2013. *Vybrané syntézy oxidů železa a železa a jejich charakterizace* [online]. B.m. [vid. 2019-03-14]. Disertační práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta. Dostupné z: <https://theses.cz/id/qb8fgq>

PLANETCALC, 2019. *Online calculator: Chemical equation balancer* [online] [vid. 2019-04-09]. Dostupné z: <https://planetcalc.com/6145/>

PUNČOCHÁŘ, Michal, nedatováno. *Chemické Rovnice online!* [online] [vid. 2019-04-09]. Dostupné z: <http://chemequations.com/cs/>

SHENG, Nan, Cheng-gong HAN, Chunyu ZHU a Tomohiro AKIYAMA, 2018. One-step solution combustion synthesis of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ powders at a large-scale. *Ceramics International* [online]. **44**(15), 18279–18284. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2018.07.039

SIJO, A. K., Dimple P. DUTTA a M. ROY, 2017. Dielectric properties of CoCrFeO₄ nano-powder prepared by solution self combustion synthesis. *Ceramics International* [online]. **43**(18), 16915–16918. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2017.09.093

VARMA, Arvind, Alexander S. MUKASYAN, Alexander S. ROGACHEV a Khachatur V. MANUKYAN, 2016. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *Chemical Reviews* [online]. **116**(23), 14493–14586. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.6b00279

VOHLÍDAL, Jiří, Karel ŠTULÍK a Alois JULÁK, 1999. *Chemické a analytické tabulky*. Praha: Grada. ISBN 978-80-7169-855-5.

WANG, Xuanli, Mingli QIN, Fei FANG, Baorui JIA, Haoyang WU, Xuanhui QU a Alex A. VOLINSKY, 2017. Effect of glycine on one-step solution combustion synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. **719**, 288–295. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2017.05.187

WANG, Xuanli, Mingli QIN, Fei FANG, Baorui JIA, Haoyang WU, Xuanhui QU a Alex A. VOLINSKY, 2018. Solution combustion synthesis of nanostructured iron oxides with controllable morphology, composition and electrochemical performance.

Ceramics International [online]. **44**(4), 4237–4247. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2017.12.004

WEBQC.ORG, 2019. *Balance Chemical Equation - Online Balancer* [online] [vid. 2019-04-09]. Dostupné z: <https://www.webqc.org/balance.php>

WEN, Wei a Jin-Ming WU, 2014. Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability. *RSC Adv.* [online]. **4**(101), 58090–58100. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA10145F

YUFANYI, Divine Mbom, Agwara Moise ONDOH, Josepha FOBA-TENDO a Ketcha Joseph MBADCAM, 2015. Effect of Decomposition Temperature on the Crystallinity of α -Fe₂O₃ (Hematite) Obtained from an Iron(III)-Hexamethylenetetramine Precursor. *American Journal of Chemistry*. **5**(1), 1–9. ISSN 2165-8781.

Seznam obrázků

| | |
|---|----|
| Obrázek 1 Rozdílné struktury produktů v závislosti na molárním poměru výchozích látek, a) 0,5, b) 0,7, c) 1,2, d) 1,6, (Wang et al. 2017) | 17 |
| Obrázek 2 Schéma průběhu reakce při různých molárních poměrech výchozích látek, a) 0,5, b) 0,7, c) 1,2, d) 1,6, (Wang et al. 2017)..... | 17 |
| Obrázek 3 Ukázka webové stránky http://chemequations.com/cs/ | 29 |
| Obrázek 4 Ukázka webové stránky https://www.webqc.org/balance.php | 29 |
| Obrázek 5 Ukázka webové stránky https://planetcalc.com/6145/ | 30 |
| Obrázek 6 Roztoky nonahydrátu dusičnanu železitého s glycinem před sušením | 31 |
| Obrázek 7 Roztoky po vysušení v peci..... | 31 |
| Obrázek 8 Průběh reakce | 32 |
| Obrázek 9 Průběh reakce | 32 |
| Obrázek 10 Konečná fáze reakce..... | 33 |
| Obrázek 11 Produkt reakce směsi s molárním poměrem hodnoty 1..... | 33 |
| Obrázek 12 Produkt reakce směsi s nadbytkem paliva..... | 33 |
| Obrázek 13 Počátek zahřívání..... | 34 |
| Obrázek 14 Roztékání směsi s nadbytkem paliva..... | 34 |
| Obrázek 15 Průběh reakce | 34 |
| Obrázek 16 Vzplanutí směsi s molárním poměrem hodnoty 1 | 34 |
| Obrázek 17 Produkt reakce směsi s molárním poměrem hodnoty 1..... | 35 |
| Obrázek 18 Produkt reakce směsi s nadbytkem paliva..... | 35 |

| | |
|---|----|
| Obrázek 19 Záznam DSC ohřevu nonahydrátu dusičnanu železitého | 36 |
| Obrázek 20 Záznam DSC ohřevu směsi kyseliny citrónové s nonahydrátem dusičnanu železitého | 37 |
| Obrázek 21 Roztok nonahydrátu dusičnanu železitého s glycinem..... | 39 |
| Obrázek 22 Vysušený meziprodukt | 39 |
| Obrázek 23 Roztok nonahydrátu dusičnanu železitého s kyselinou citrónovou..... | 39 |
| Obrázek 24 Vysušený meziprodukt | 39 |
| Obrázek 25 Roztok nonahydrátu dusičnanu železitého s urotropinem..... | 40 |
| Obrázek 26 Vysušený meziprodukt | 40 |
| Obrázek 27 Roztok nonahydrátu dusičnanu železitého s močovinou..... | 41 |
| Obrázek 28 Vysušený meziprodukt | 41 |
| Obrázek 29 Roztok nonahydrátu dusičnanu železitého se sacharózou..... | 41 |
| Obrázek 30 Vysušený meziprodukt | 41 |
| Obrázek 31 Roztok nonahydrátu dusičnanu železitého s glykolem | 42 |
| Obrázek 32 Vysušený meziprodukt | 42 |
| Obrázek 33 Roztok nonahydrátu dusičnanu železitého s kyselinou askorbovou | 43 |
| Obrázek 34 Vysušený meziprodukt | 43 |
| Obrázek 35 Graf průběhu reakcí získaný z hodnot naměřených termočlánkem | 43 |
| Obrázek 36 Měření teploty optickým pyrometrem a termokamerou..... | 45 |
| Obrázek 37 Ohřev pomocí elektrického vařiče..... | 45 |
| Obrázek 38 Výsledný produkt ohřevu zapálením acetonu | 46 |
| Obrázek 39 Výsledný produkt ohřevu zapálením acetonu | 46 |
| Obrázek 40 Výsledný produkt ohřevu zapálením acetonu | 46 |
| Obrázek 41 Ohřev pomocí mikrovlnné trouby – počátek reakce | 47 |
| Obrázek 42 Ohřev pomocí mikrovlnné trouby – konec reakce | 47 |
| Obrázek 43 Produkt reakce při ohřevu v mikrovlnné troubě..... | 47 |
| Obrázek 44 Produkt reakce při ohřevu v mikrovlnné troubě..... | 47 |
| Obrázek 45 Použitá lupa | 48 |
| Obrázek 46 Centralizace slunečních paprsků | 48 |
| Obrázek 47 Výsledný produkt – ohřev pomocí sluneční energie | 48 |
| Obrázek 48 Směs nonahydrátu dusičnanu železitého s glycinem..... | 49 |
| Obrázek 49 Stav směsi po promíchání výchozích látek | 49 |
| Obrázek 50 Počátek zahřívání..... | 49 |

| | |
|---|----|
| Obrázek 51 Výsledná struktura..... | 50 |
| Obrázek 52 Produkt přímé reakce nonahydrátu dusičnanu železitého s glycinem..... | 50 |
| Obrázek 53 Výsledný produkt reakce s glycinem – molární poměr hodnoty 1..... | 51 |
| Obrázek 54 Výsledný produkt reakce s glycinem – nadbytek paliva..... | 51 |
| Obrázek 55 Produkt reakce s glycinem – fotografie ze SEM při zvětšení 200x..... | 52 |
| Obrázek 56 Produkt reakce s glycinem – fotografie ze SEM při zvětšení 5000x..... | 52 |
| Obrázek 57 Výsledný produkt reakce s kyselinou citrónovou..... | 52 |
| Obrázek 58 Produkt reakce s kyselinou citrónovou – fotografie z optického mikroskopu, délka odpovídá 5 mikrometrům..... | 53 |
| Obrázek 59 Produkt reakce s kyselinou citrónovou – fotografie ze SEM při zvětšení 5000x..... | 53 |
| Obrázek 60 Produkt reakce s kyselinou citrónovou – fotografie ze SEM při zvětšení 25000x..... | 53 |
| Obrázek 61 Snímek z konfokálního mikroskopu – produkt reakce s kyselinou citrónovou..... | 54 |
| Obrázek 62 Výsledný produkt reakce s urotropinem..... | 54 |
| Obrázek 63 Produkt reakce s urotropinem – fotografie ze SEM při zvětšení 25000x..... | 55 |
| Obrázek 64 Produkt reakce s urotropinem – fotografie ze SEM při zvětšení 5000x..... | 55 |
| Obrázek 65 Výsledný produkt reakce s močovinou..... | 55 |
| Obrázek 66 Výsledný produkt reakce s močovinou..... | 55 |
| Obrázek 67 Výsledný produkt reakce se sacharózou..... | 56 |
| Obrázek 68 Produkt reakce se sacharózou – fotografie ze SEM při zvětšení 25000x..... | 56 |
| Obrázek 69 Produkt reakce se sacharózou – fotografie ze SEM při zvětšení 25000x..... | 56 |
| Obrázek 70 Výsledný produkt reakce s glykolem..... | 57 |
| Obrázek 71 Produkt reakce s glykolem – fotografie ze SEM při zvětšení 200x..... | 57 |
| Obrázek 72 Produkt reakce s glykolem – fotografie ze SEM při zvětšení 5000x..... | 57 |
| Obrázek 73 Výsledný produkt reakce s kyselinou askorbovou..... | 58 |
| Obrázek 74 Záznam z TGA – nonahydrát dusičnanu železitého..... | 58 |
| Obrázek 75 Záznam z TGA – kyselina citrónová ve směsi..... | 59 |
| Obrázek 76 Graf průběhu reakcí z DSC..... | 60 |
| Obrázek 77 Důkaz magnetických vlastností..... | 60 |
| Obrázek 78 Důkaz magnetických vlastností..... | 60 |

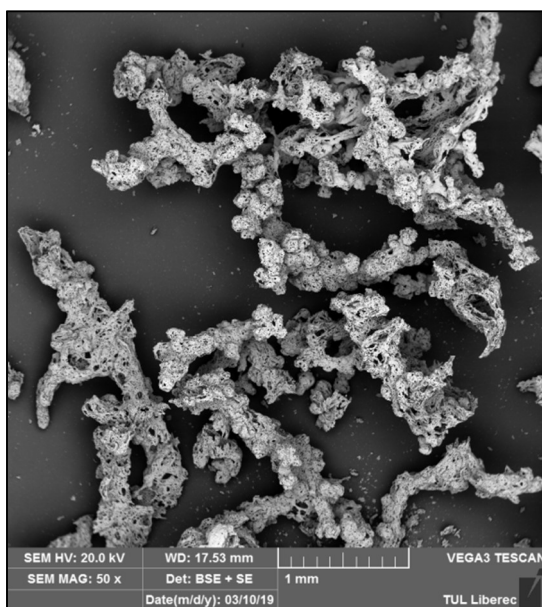
Seznam tabulek

| | |
|--|----|
| Tabulka 1 Používané chemikálie – čistota, výrobce | 9 |
| Tabulka 2 Používané chemikálie – bezpečnost práce | 10 |
| Tabulka 3 Publikovaná data ΔH° pro studované materiály | 35 |
| Tabulka 4 Vypočtené hodnoty exotermních energií v reakcích na základě publikovaných termodynamických dat | 37 |
| Tabulka 5 Navážky výchozích látek pro přípravu směsí | 38 |

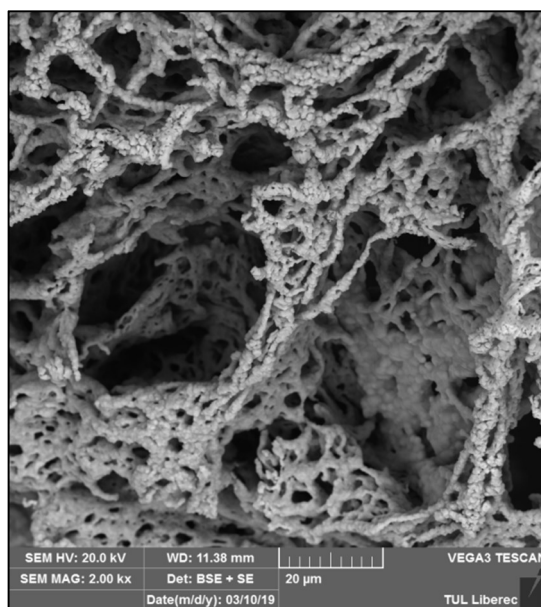
7. Přílohy

7.1 Snímky ze SEM

7.1.1 Glycin

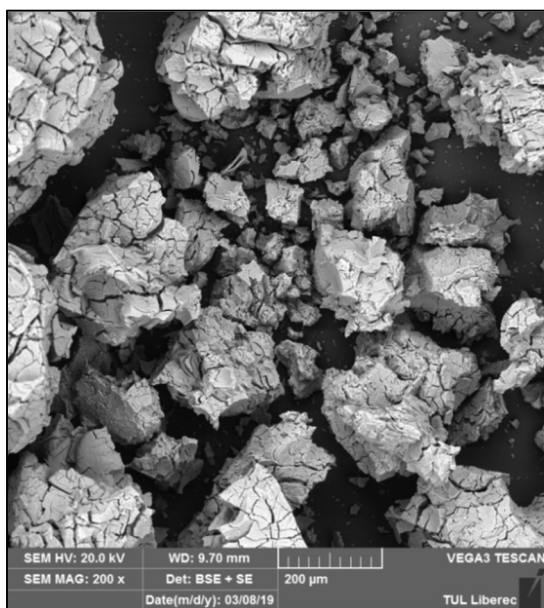


Příloha 1 Produkt reakce s glycinem – fotografie ze SEM při zvětšení 50x



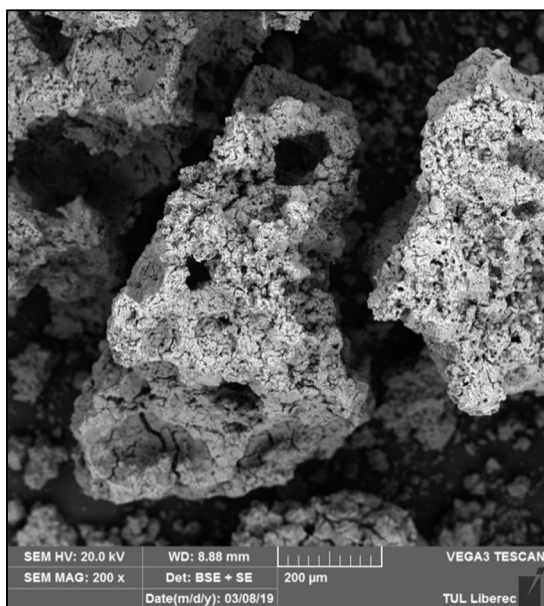
Příloha 2 Produkt reakce s glycinem – fotografie ze SEM při zvětšení 2000x

7.1.2 Kyselina citrónová

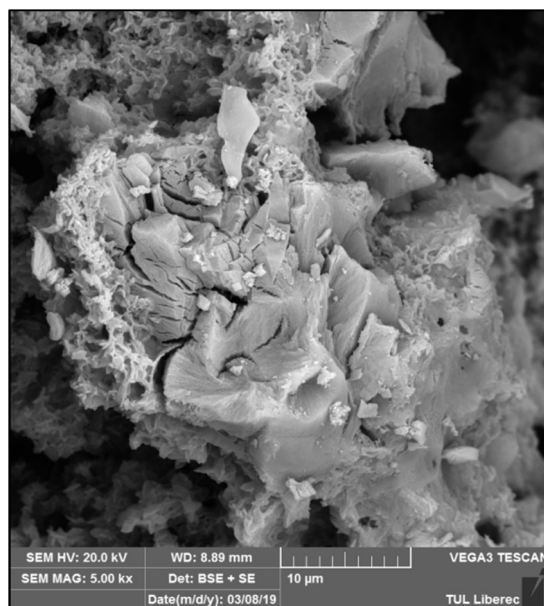


Příloha 3 Produkt reakce s kyselinou citrónovou – fotografie ze SEM při zvětšení 200x

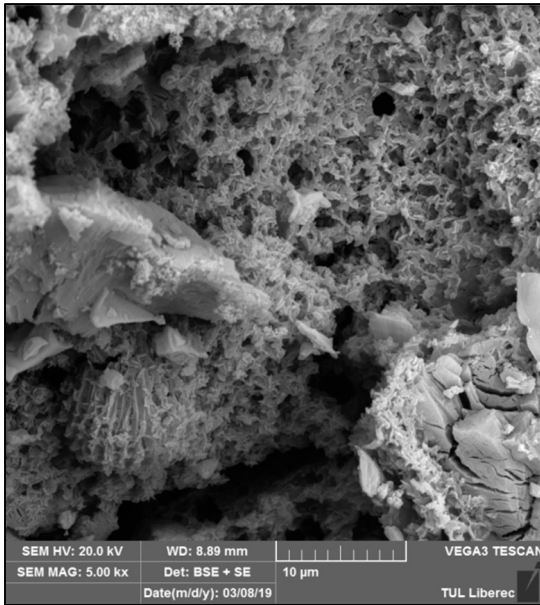
7.1.3 Sacharóza



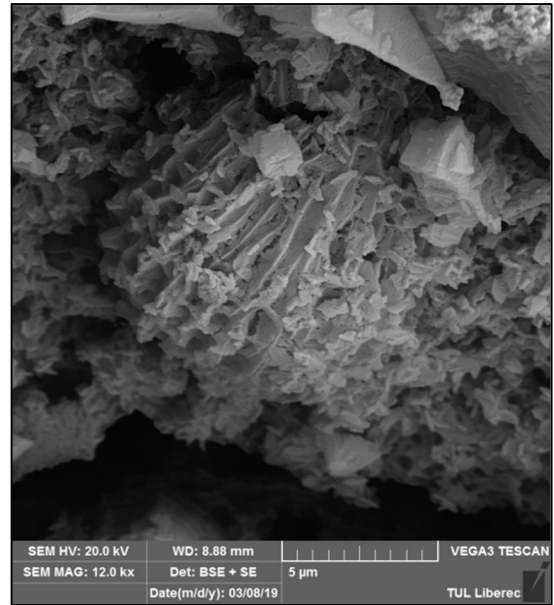
Příloha 4 Produkt reakce se sacharózou – fotografie ze SEM při zvětšení 200x



Příloha 5 Produkt reakce se sacharózou – fotografie ze SEM při zvětšení 5000x



Příloha 6 Produkt reakce se sacharózou – fotografie ze SEM při zvětšení 5000x

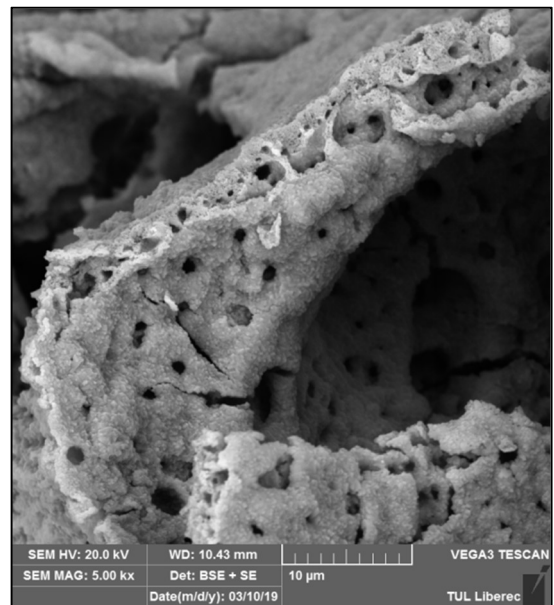


Příloha 7 Produkt reakce se sacharózou – fotografie ze SEM při zvětšení 12000x

7.1.4 Urotropin



Příloha 8 Produkt reakce s urotropinem – fotografie ze SEM při zvětšení 200x

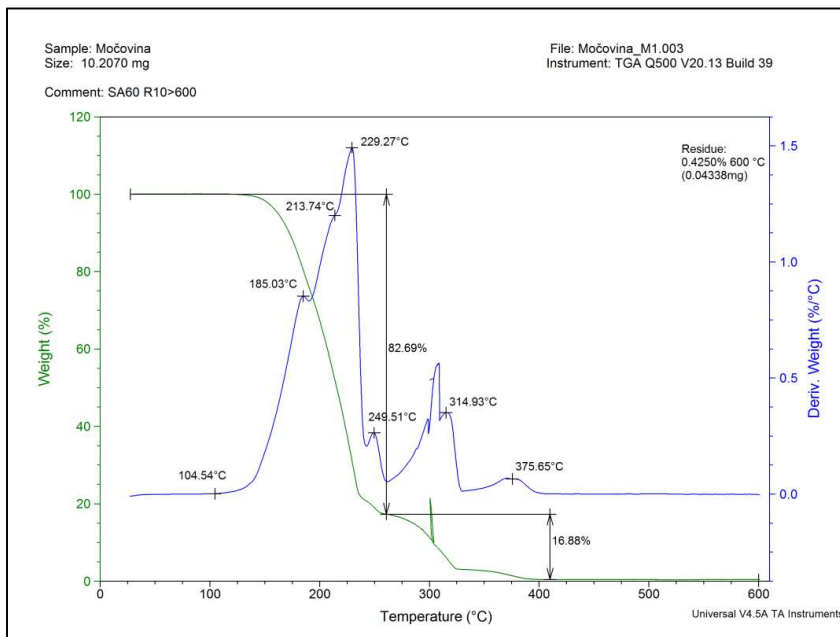


Příloha 9 Produkt reakce s urotropinem – fotografie ze SEM při zvětšení 5000x

7.2 Grafy z TGA

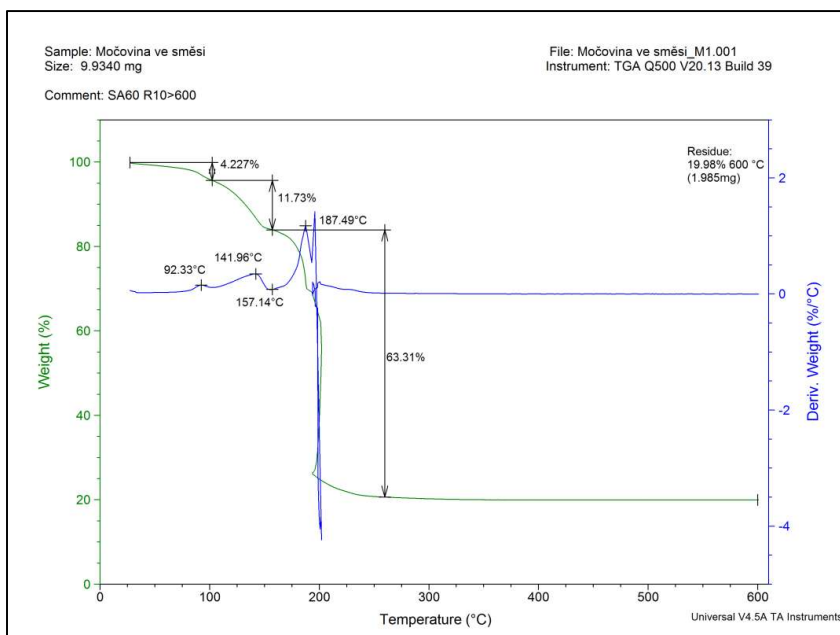
7.2.1 Močovina

Při reakci čisté močoviny začal rozklad okolo teploty 104 °C a největší pík byl při teplotě 229 °C. Hmotnostní zbytek se na konci reakce pohyboval přibližně kolem hodnoty 0,4 %.



Příloha 10 Záznam z TGA – močovina

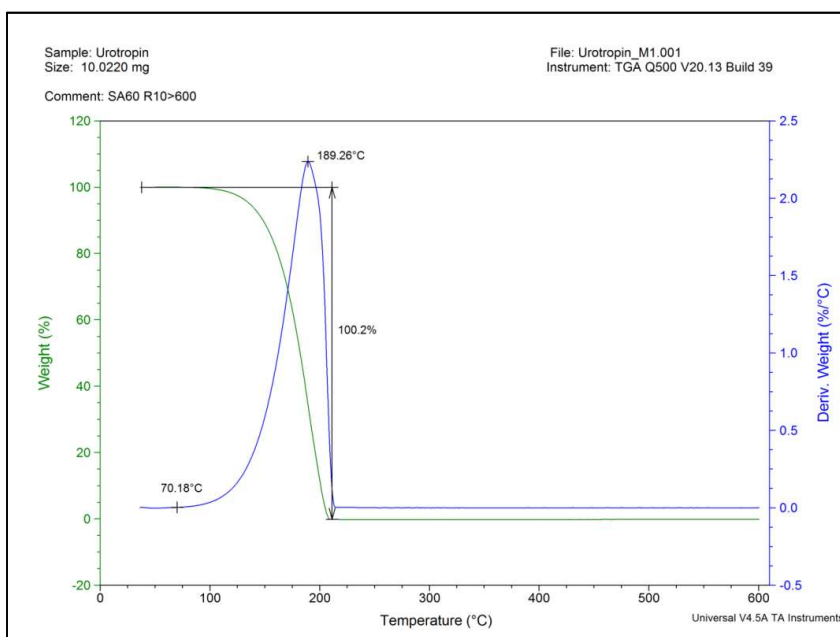
Močovina ve směsi s nonahydrátem dusičnanu železitého reagovala velmi odlišně. Ze směsi odešlo přibližně 15 % vody, první rozklad začal při 170 °C a nejprudší pokles hmotnosti byl okolo 187 °C.



Příloha 11 Záznam z TGA – močovina ve směsi

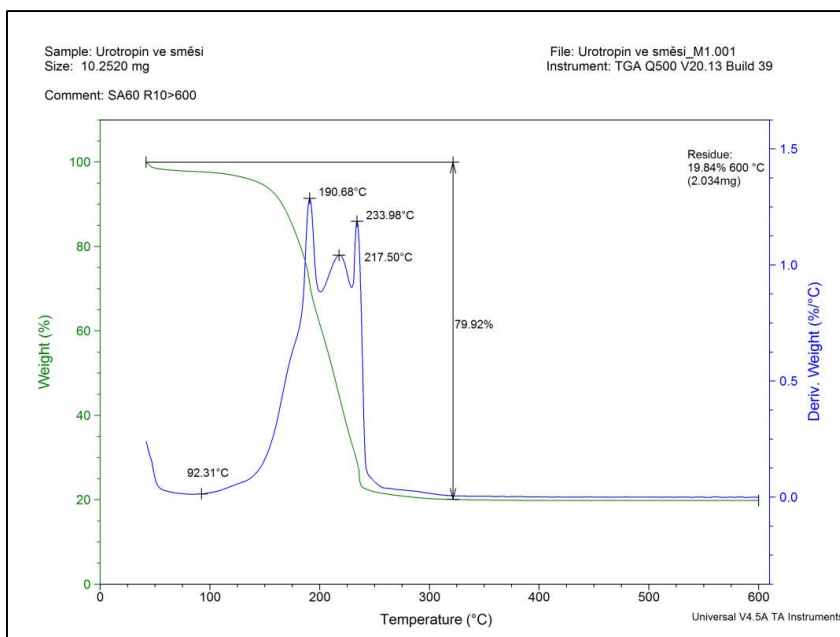
7.2.2 Urotropin

Reakce začala při teplotě 70 °C a rozklad čistého urotropinu nastal při přibližně 190 °C. Na konci reakce byl téměř 0% zbytek.



Příloha 12 Záznam z TGA – urotropin

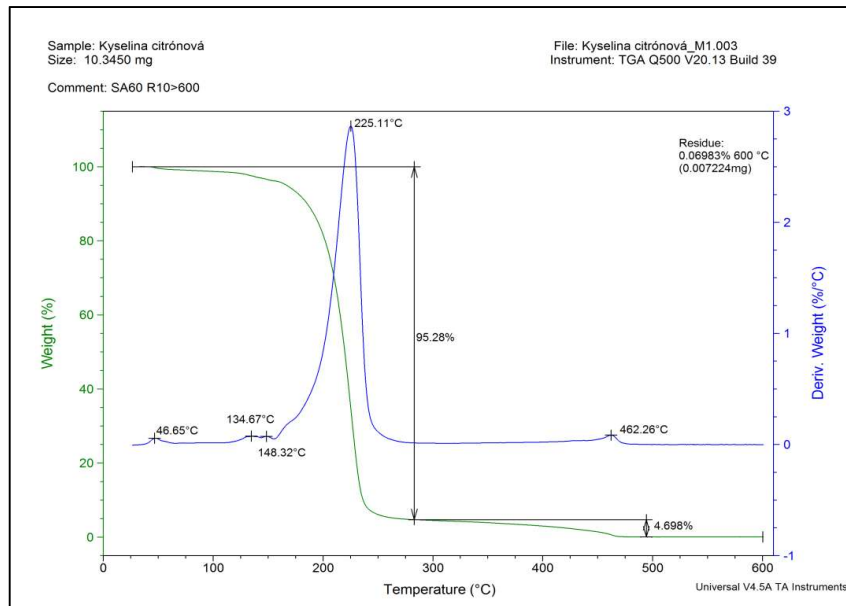
Reakce urotropinu ve směsi s nonahydrátem dusičnanu železitého začala při 92 °C, první rozklad nastal při teplotě 190 °C, další při 217 °C poslední při 233 °C.



Příloha 13 Záznam z TGA – urotropin ve směsi

7.2.3 Kyselina citrónová

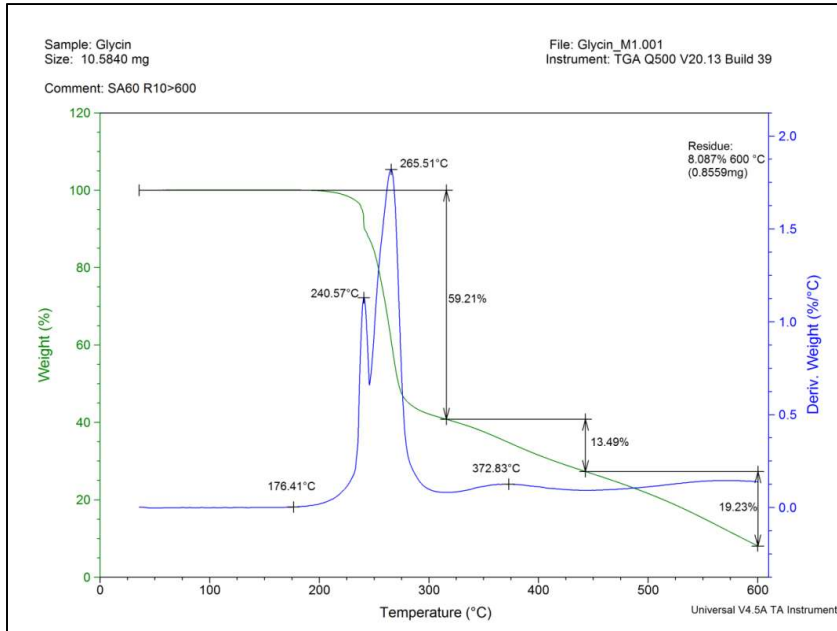
Reakce samotné kyseliny citrónové začala nabíhat při teplotě 148 °C, nejvyšší pík byl na 225 °C. Hmotnostní zbytek tvořilo pouze 0,07 %.



Příloha 14 Záznam z TGA – kyselina citrónová

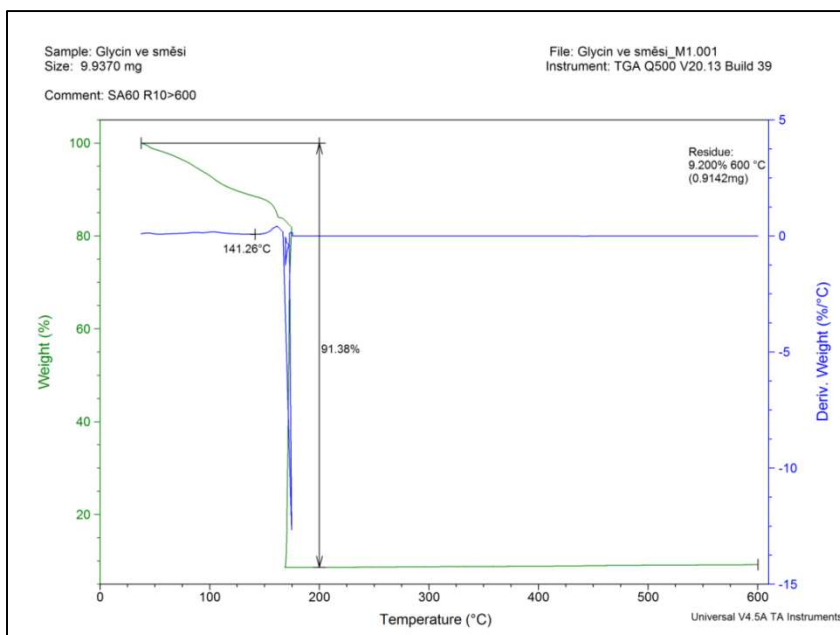
7.2.4 Glycin

Reakce čistého glycinu naběhla při 176 °C, první rozklad byl za teploty 240 °C a druhý rozklad okolo teploty 265 °C. Hmotnostní zbytek reakce se pohyboval na přibližné hodnotě 8,08 %.



Příloha 15 Záznam z TGA – glycin

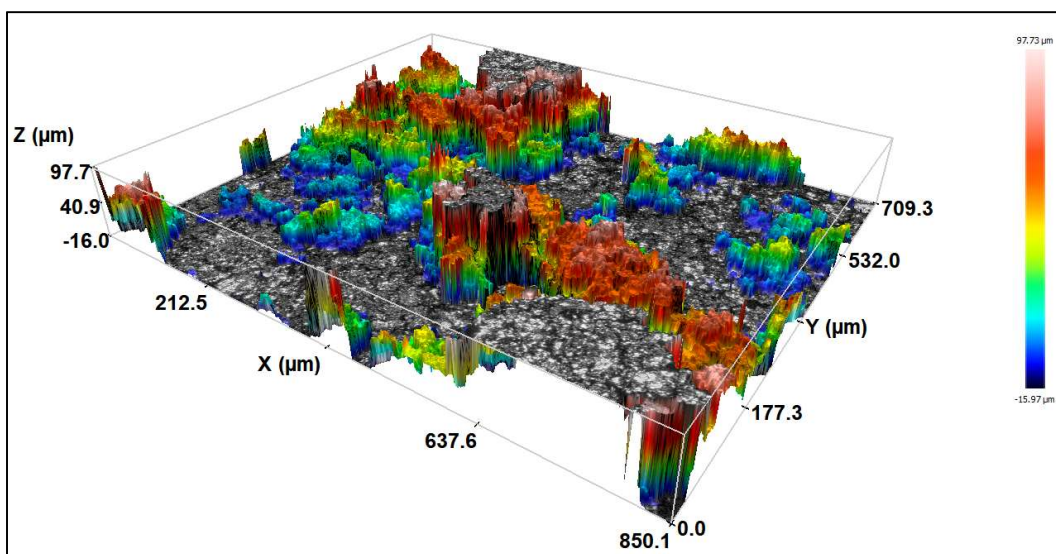
Rozklad glycinu ve směsi byl extrémně rychlý. Reakce proběhla takovou rychlostí, že část vzorku vyprskala ven a výsledek tak není průkazný, hodnoty neodpovídají tomu, jak by to mělo vypadat.



Příloha 16 Záznam z TGA – glycin ve směsi

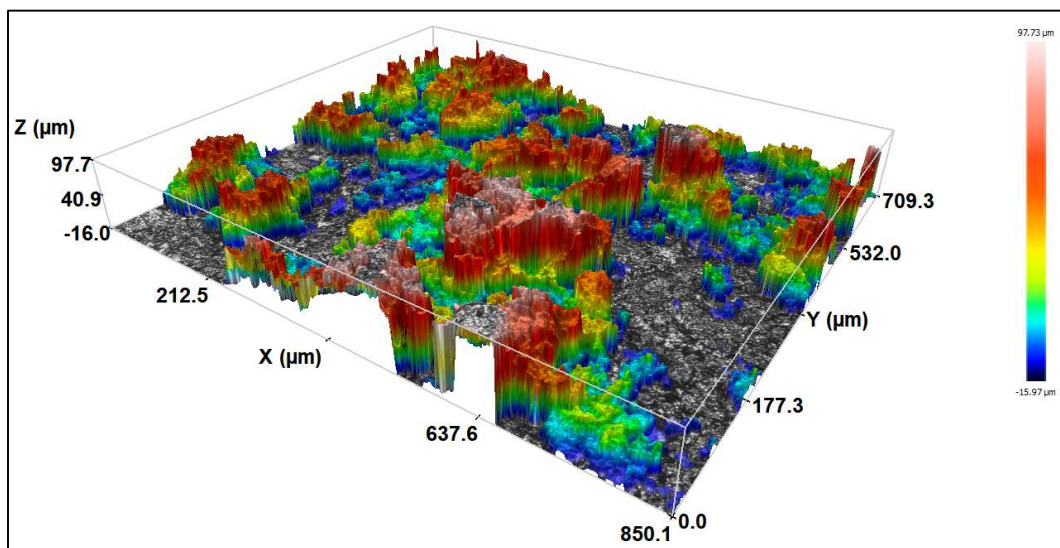
7.3 Snímky z konfokálního mikroskopu

7.3.1 Kyselina askorbová

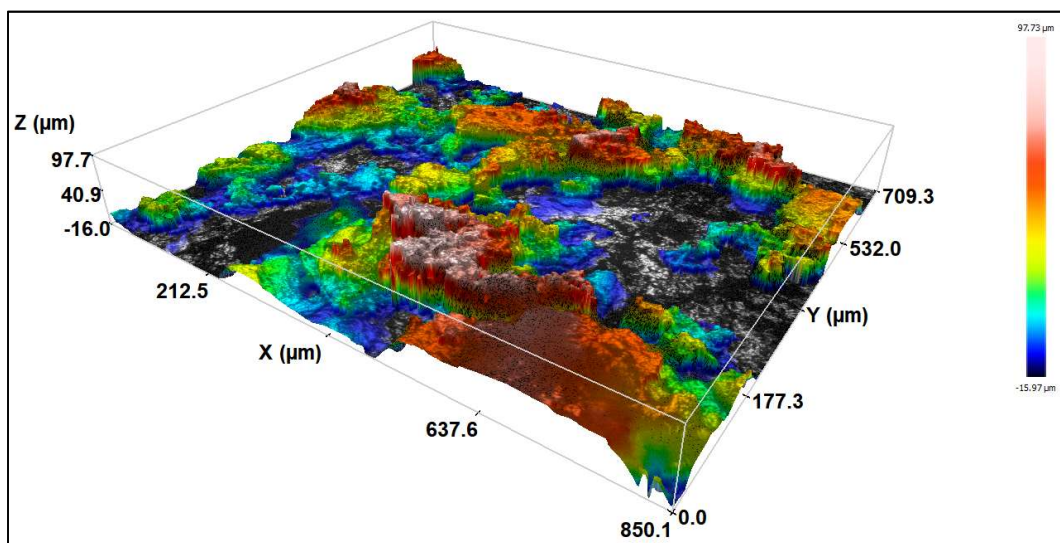


Příloha 17 Snímek z konfokálního mikroskopu – produkt reakce s kyselinou askorbovou

7.3.2 Glycin

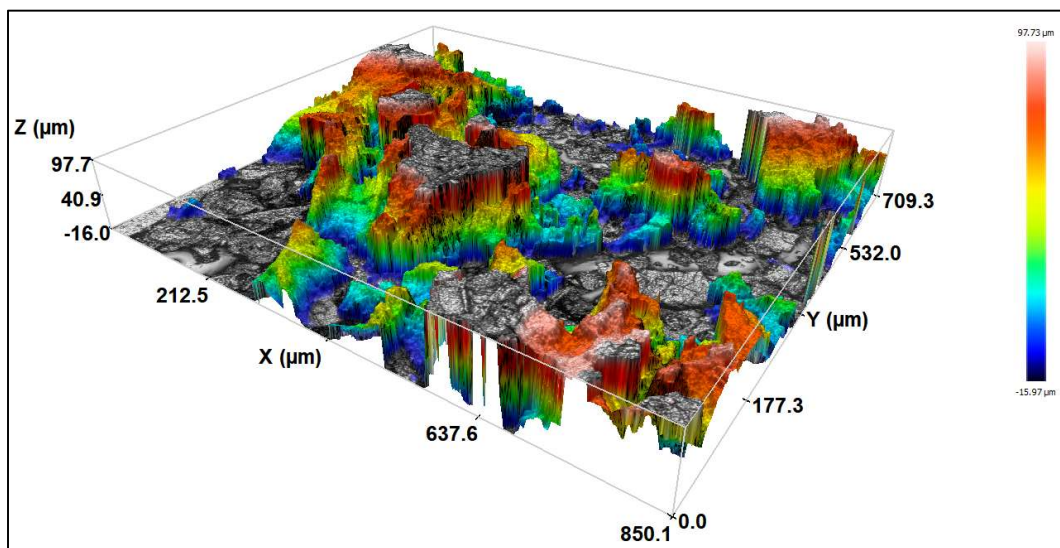


Příloha 18 Snímek z konfokálního mikroskopu – produkt reakce s glycinem



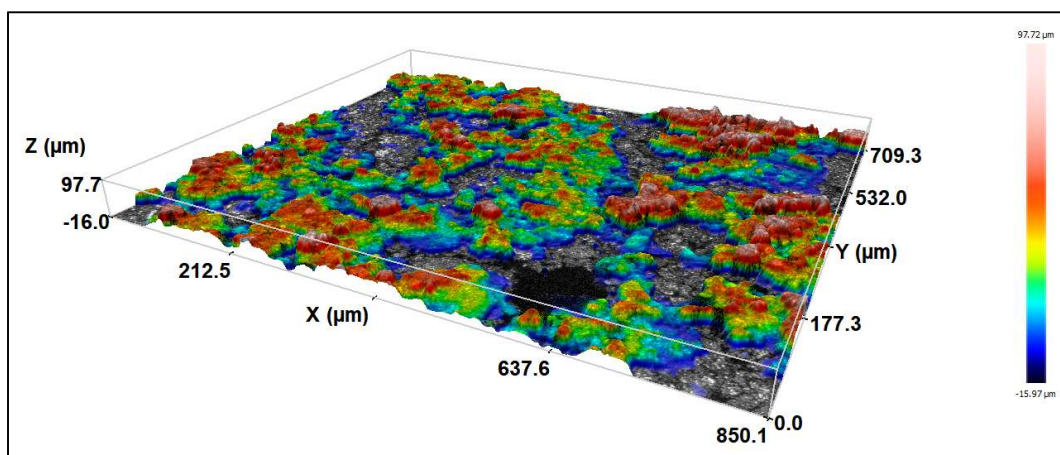
Příloha 19 Snímek z konfokálního mikroskopu – produkt reakce s glycinem

7.3.3 Urotropin



Příloha 20 Snímek z konfokálního mikroskopu – produkt reakce s urotropinem

7.3.4 Sacharóza



Příloha 21 Snímek z konfokálního mikroskopu – produkt reakce se sacharózou

Seznam příloh

| | |
|--|----|
| Příloha 1 Produkt reakce s glycinem – fotografie ze SEM při zvětšení 50x | 67 |
| Příloha 2 Produkt reakce s glycinem – fotografie ze SEM při zvětšení 2000x | 67 |
| Příloha 3 Produkt reakce s kyselinou citrónovou – fotografie ze SEM při zvětšení 200x..... | 68 |
| Příloha 4 Produkt reakce se sacharózou – fotografie ze SEM při zvětšení 200x..... | 68 |
| Příloha 5 Produkt reakce se sacharózou – fotografie ze SEM při zvětšení 5000x..... | 68 |
| Příloha 6 Produkt reakce se sacharózou – fotografie ze SEM při zvětšení 5000x..... | 69 |
| Příloha 7 Produkt reakce se sacharózou – fotografie ze SEM při zvětšení 12000x.... | 69 |
| Příloha 8 Produkt reakce s urotropinem – fotografie ze SEM při zvětšení 200x..... | 69 |
| Příloha 9 Produkt reakce s urotropinem – fotografie ze SEM při zvětšení 5000x..... | 69 |
| Příloha 10 Záznam z TGA – močovina | 70 |
| Příloha 11 Záznam z TGA – močovina ve směsi..... | 71 |
| Příloha 12 Záznam z TGA – urotropin | 71 |
| Příloha 13 Záznam z TGA – urotropin ve směsi | 72 |
| Příloha 14 Záznam z TGA – kyselina citrónová..... | 72 |
| Příloha 15 Záznam z TGA – glycin | 73 |
| Příloha 16 Záznam z TGA – glycin ve směsi | 74 |
| Příloha 17 Snímek z konfokálního mikroskopu – produkt reakce s kyselinou askorbovou | 74 |
| Příloha 18 Snímek z konfokálního mikroskopu – produkt reakce s glycinem | 75 |
| Příloha 19 Snímek z konfokálního mikroskopu – produkt reakce s glycinem | 75 |
| Příloha 20 Snímek z konfokálního mikroskopu – produkt reakce s urotropinem | 76 |
| Příloha 21 Snímek z konfokálního mikroskopu – produkt reakce se sacharózou | 76 |