



Univerzita Palackého Olomouc, Přírodovědecká  
fakulta  
Katedra experimentální fyziky

Diplomová práce

In-situ sledování vývoje velikosti nanočástic  
oxidů kovů pomocí vysokoteplotního  
maloúhlového rozptylu RTG záření

Autor: Lukáš Macek

Vedoucí práce: Mgr. Jan Filip Ph.D.

Studijní obor: Nanotechnologie

Forma studia: prezenční

Rok: 2020

# Bibliografická identifikace

Autor:	Lukáš Macek
Název práce:	In-situ sledování vývoje velikosti nanočástic oxidů kovů pomocí vysokoteplotního malouhlového rozptylu RTG záření
Typ práce:	Diplomová
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce:	Mgr. Jan Filip Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2021
Počet stran:	83
Jazyk:	Český
Abstrakt:	<p>Nanočástice oxidů železa jsou velmi hojně využívány v mnoha odvětvích vědy. Díky svému polymorfismu je oxid železa <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math> jedním z nejzajímavějších. Nejběžnějším postupem přípravy různých fází <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math> je vystavení prekursoru vysokým teplotám. To má však často za následek nechtěnou tvorbu několika fází současně. Je tedy důležité pochopit, jaké parametry ovlivňují vznik jednotlivých fází. V této práci jsme se zaměřili na dva tyto parametry, a to na teplotu a dopaci hematitových nanočástic cínem. Cílem práce je zjistit, jestli je pro pozorování růstu těchto částic vhodné použít metodu malouhlového rentgenového rozptylu.</p>
Klíčová slova:	nanočástice oxidů železa, rentgenová prášková difrakce, malouhlový rozptyl RTG záření



Author: Lukáš Macek

Title: In-situ monitoring of metal oxide nanoparticle size development by high-temperature low-angle X-ray scattering

Type of thesis: Master's

Department: Department of Experimental Physics

Supervisor: Mgr. Jan Filip PhD.

Year of presentation: 2021

Number of pages: 83

Language: Czech

Abstract: Iron oxide nanoparticles are very widely used in many branches of science. Due to its polymorphism, iron oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is one of the most interesting. The most common method of preparing the various  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  phases is to expose the material to high temperatures. However, this often results in the unwanted occurrence of several phases simultaneously. It is therefore important to understand what parameters affect the occurrence of each phase. In this work, we focused on two of these parameters, namely the temperature and doping of hematite nanoparticles with tin. The aim of this work is to determine whether it is appropriate to use the method of small-angle X-ray scattering to observe the growth of these particles.

### **Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Jana Filipa, PhD. a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne .....

Podpis .....

## **Poděkování:**

Děkuji vedoucímu práce, Mgr. Janu Filipovi, PhD. za věnovaný čas, podporu, vynikající vedení, často potřebné rady, konzultace, připomínky a pevné nervy s mou maličností v průběhu tvoření této práce. Rád bych také poděkoval Mgr. Josefovi Kašíkovi, Ph.D. za trpělivost a ochotu při zaučování s měřicí aparaturou a pomoc s vyhodnocováním naměřených záznamů. Dále také Mgr. Claudii Aparicio za pomoc s vyhodnocením naměřených záznamů ze SAXS a pochopením této metody. Mgr. Jakubovi Navaříkovi, Ph.D. děkuji za naměření Mössbauerových spekter. Mgr. Janě Stráské za nafocení snímků z TEM a seznámení s měřícím procesem. Mgr. Tomáši Steklému za realizování syntézy a přípravy vzorků. A v neposlední řadě děkuji prof. RNDr. Miroslavu Mašláňovi CSc. za poskytnutí pomoci při vyhodnocování Mössbauerových spekter.

Velmi děkuji svým rodičům, že mi umožnili toto studium a děkuji za jejich pevné nervy po celou dobu mého studia. Děkuji také své přítelkyni Monice, že při mně po celou dobu stála a byla mi oporou.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu IGA\_PrF\_2019\_026.

## Obsah

Úvod .....	8
1. Teoretická část .....	9
1.1. Nanočástice .....	9
1.1.1. Vliv velikosti částic na vlastnosti materiálu .....	10
1.1.2. Dopace .....	11
1.2. Polymorfy oxidů železa .....	12
1.2.1. $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	12
1.2.2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	14
1.2.3. $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	16
1.3. Metody studia velikosti částic .....	16
1.3.1. Rentgenová prášková difrakce .....	16
1.3.2. Elektronová mikroskopie .....	26
1.3.3. Další metody studia nanočástic .....	27
2. Experimentální část .....	29
2.1. Použité částice .....	29
2.1.1. Syntéza částic .....	29
2.2. Použité analytické metody .....	30
2.2.1. Rentgenová prášková difrakce .....	30
2.2.2. Transmisní elektronová mikroskopie .....	35
2.2.3. Skenovací elektronová mikroskopie .....	35
2.2.4. Mössbauerova spektroskopie .....	36
3. Výsledky a diskuze .....	37
3.1. $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0% dopace cínem) .....	37
3.1.1. Charakter vstupního materiálu .....	37
3.1.2. Charakter materiálu v průběhu žíhání .....	40

3.1.3. Charakter výsledného materiálu .....	41
3.2. HEM-Sn1 (1% dopace cínem) .....	43
3.2.1. Charakter vstupního materiálu .....	43
3.2.2. Charakter materiálu v průběhu žíhání .....	46
3.2.3. Charakter výsledného materiálu .....	47
3.3. HEM-Sn2 (3% dopace cínem) .....	49
3.3.1. Charakter vstupního materiálu .....	49
3.3.2. Charakter materiálu v průběhu žíhání .....	52
3.3.3. Charakter výsledného materiálu .....	54
3.4. HEM-Sn3 (5% dopace cínem) .....	56
3.4.1. Charakter vstupního materiálu .....	56
3.4.2. Charakter materiálu v průběhu žíhání .....	59
3.4.3. Charakter výsledného materiálu .....	60
3.5. HEM-Sn4 (7% dopace cínem) .....	62
3.5.1. Charakter vstupního materiálu .....	62
3.5.2. Charakter materiálu v průběhu žíhání .....	65
3.5.3. Charakter výsledného materiálu .....	66
3.6. HEM-Sn5 (10% dopace cínem) .....	68
3.6.1. Charakter vstupního materiálu .....	68
3.6.2. Charakter materiálu v průběhu žíhání .....	71
3.6.3. Charakter výsledného materiálu .....	72
4. Diskuze výsledků.....	75
Závěr .....	77
Seznam použitých zdrojů .....	78



# Úvod

Oxidy železa jsou už dlouhou dobu zkoumány s velkým zájmem, speciálně ve formě nanočástic, kvůli jejich praktickému využití. Díky svému polymorfismu je oxid železa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  jedním s nejzajímavějších a jeho fáze mají velký potenciál ve všech odvětvích vědy. Momentálně je známo 5 různých krystalických forem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematit),  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [1] a  $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [2]. Každá z těchto forem má své unikátní magnetické, chemické a další vlastnosti, které jsou vhodné pro specifické technické i biomedicínské aplikace. Nejběžnějším postupem přípravy různých fází  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je vystavení pevných prekurzorů na bázi solí či organických sloučenin vysokým teplotám. To má však často za následek nechtěný vznik několika fází současně. Je tedy důležité kontrolovat jednotlivé parametry, které tyto přeměny zapříčiňují. Identifikace těchto parametrů a jejich porozumění tedy hrají zásadní roli při studiu polymorfismu.

V této práci jsme se zaměřili na dva tyto parametry. Konkrétně na teplotu a dopaci hematitu cínem. Každý z těchto parametrů by měl podle našich odhadů mít vliv na velikost částic a jejich chování za vysokých teplot. Abychom mohli pozorovat vývoj velikosti částic in-situ, použili jsme metodu maloúhlového rentgenového rozptylu (SAXS) s možností měření za různých teplot.

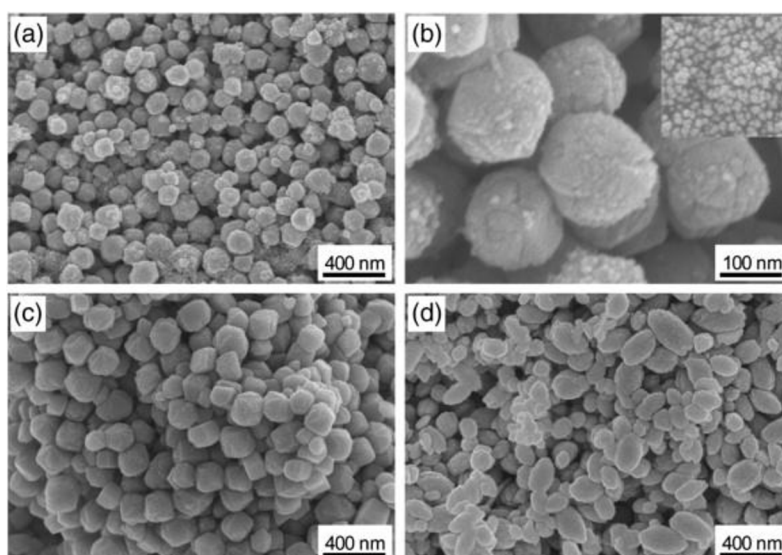
Cílem práce je tedy vyhodnotit do jaké míry dopace hematitu cínem ovlivňuje velikost částic a jejich růst za vysokých teplot a jestli lze tyto přeměny pozorovat pomocí metody SAXS. Tuto metodu jsme použili proto, abychom mohli případné změny velikosti částic měřit již v průběhu zahřívání.

# 1. Teoretická část

## 1.1 Nanočástice

Nanočástice jsou objekty s alespoň jedním rozměrem menším než 100 nm a větším než 1 nm. Horní hranice však není dána pevně a mnoho autorů se v její interpretaci liší. Obecně je za nanomateriál považován takový materiál, který má rozdílné vlastnosti od objemového materiálu. To se však pro různé materiály liší, a proto je horní hranice 100 nm spíše symbolická. Dolní hranice je zavedena proto, aby se zabránilo tomu, že jednotlivé atomy nebo jejich skupiny budou označeny za nanoobjekty nebo prvky nanostruktur. Nanočástice se vyskytují v amorfnní nebo krystalické formě.

Stejný materiál se může vyskytovat v mnoha krystalických formách v závislosti na podmínkách při tvorbě krystalu, takový jev se nazývá polymorfismus. Typickým příkladem jsou oxidy železa, které se vyskytují hned v několika formách i ve volné přírodě. Mezi typické představitele patří magnetit, maghemit a hematit, ale existují i laboratorně připravené polymorfy, které v přírodě nenajdeme. Na obrázku č.1 pak vidíme, jak různé podmínky při přípravě nanočástic hematitu ovlivňují jejich tvar [3].



Obrázek č.1: Nanočástice hematitu připravené pomocí různých koncentrací prekurozorů [3]

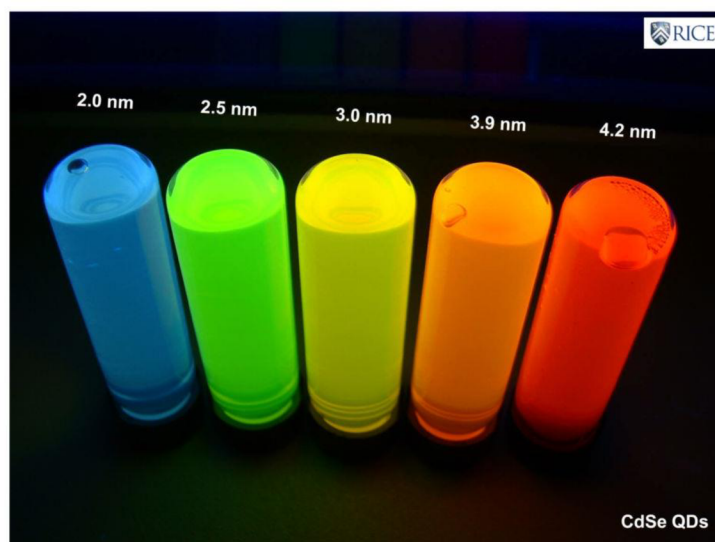


### 1.1.1 Vliv velikosti částic na vlastnosti materiálu

To, co dělá nanočástice zajímavými a propůjčuje jim jejich unikátní vlastnosti je to, že jejich velikost je menší než tzv. kritická velikost. Tato kritická velikost je zcela obecný pojem, jelikož každý fyzikální jev je charakterizován svou vlastní kritickou délkou. Difrakci a rozptylu odpovídá vlnová délka, absorpci pak penetrační hloubka a elasticita je určena délkami vazeb. Lze tedy říct, že pod určitou charakteristickou délkou fyzikálního jevu začne nanomateriál vykazovat abnormální chování, které se u něj v makroskopickém měřítku nevyskytuje. Tyto změny vlastností jsou zapříčiněny dvěma důvody.

Za prvé, nanomateriály mají relativně velký povrch oproti jejich objemu, který se navíc rapidně mění s velikostí částic. Dále tento poměr vede k větší dominanci povrchových atomů nad těmi objemovými a může tedy zapříčinit to, že je materiál více chemicky reaktivní nebo může pozměnit jeho elektrické a magnetické vlastnosti.

Za druhé, v nanoměřítku začnou převažovat kvantové efekty, které ovlivňují optické (obrázek č.2), elektrické a magnetické vlastnosti materiálu. Nejlepším příkladem kvantových efektů je kvantování elektronových hladin nebo kvantové tunelování [4].



Obrázek č.2: Vliv velikosti částic na vlnovou délku fluorescence [5]

### 1.1.2. Dopace

Dopace je proces, při kterém se do struktury pevné látky přidá malé množství „nečistoty“, neboli dopantu, které pozmění původní elektrické, magnetické nebo optické vlastnosti materiálu. Například oxid titaničitý dopovaný ionty  $\text{Fe}^{3+}$  má významně zvýšené fotokatalytické vlastnosti [6]. Množství tohoto dopantu potřebné k vyvolání změn je obvykle velmi nízké. Při dopování krystalické látky jsou pak atomy dopantu začleněny do krystalické mřížky původního materiálu [7].

#### Využití dopovaného hematitu při fotokatalýze

Energie ze slunce je jedním z velmi často diskutovaných zdrojů obnovitelné energie. Navzdory velkému potenciálu má sluneční energie jednu velkou nevýhodu. Není konstantní v průběhu celého dne, takže energie produkovaná v současnosti hojně užívanými solárními články závisí na jejím efektivním ukládání do jiných druhů energie jako je elektřina nebo chemická energie. V současnosti se jako velmi slibná metoda uchování energie ukazuje tzv. štěpení vody, tedy produkce  $\text{H}_2$  a  $\text{O}_2$  z vody. Klíčem k úspěchu se zdá metoda tzv. fotokatalýzy, která absorbuje záření a následně jej přemění na excitované elektrony nebo díry, které podněcují oxidační nebo redukční reakce. I když existuje mnoho materiálů, které tuto fotokatalýzu umožňují, žádný z nich není zcela průmyslově využitelný ať už z důvodu malé stability, špatné absorpce záření nebo příliš vysoké ceny výroby. Příkladem je třeba hojně diskutovaný  $\text{TiO}_2$ , který je sice stabilní ale špatně absorbuje záření [8].

Oproti tomu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je hojně využíván a je nejslibnějším materiálem pro fotokatalýzu. Je stabilní, velmi snadno dostupný, levný a neškodí životnímu prostředí. Avšak při štěpení vody má i své nevýhody jako třeba krátké excitační časy a malou hloubku průniku světla, které omezují výtěžnost fotokatalýzy. Tuto limitaci lze vyřešit několika způsoby. Například změnou povrchu nanočástic hematitu tak, abychom zvýšili plochu povrchu a zkrátili vzdálenost, kterou musí nosiče energie překonat. [9] Druhou možností je zvýšení mobility nosičů pomocí dopace materiálu jinými prvky jako jsou  $\text{Si}^{4+}$  [10],  $\text{Mn}^{4+}$  [11],  $\text{Sn}^{4+}$  [12, 13] a  $\text{Ti}^{4+}$  [14].

Dopace hematitu atomy  $\text{Sn}^{4+}$  má pak za následek horší krystalinitu hematitu a ve větším množství i tvorbu nových fází jako je  $\text{SnO}_2$ . Následkem jsou však i lepší

fotokatalytické vlastnosti, které jsou závislé na míře dopace. Nejlepších fotokatalytických výsledků dosahoval hematit dopovaný 10 wt% Sn<sup>4+</sup>. Při vyšší koncentraci dopantu se začala kromě dopovaného hematitu objevovat i sekundární fáze SnO<sub>2</sub>, což mělo za následek sníženou fotokatalytickou aktivitu [15].

## 1.2 Polymorfy oxidů železa

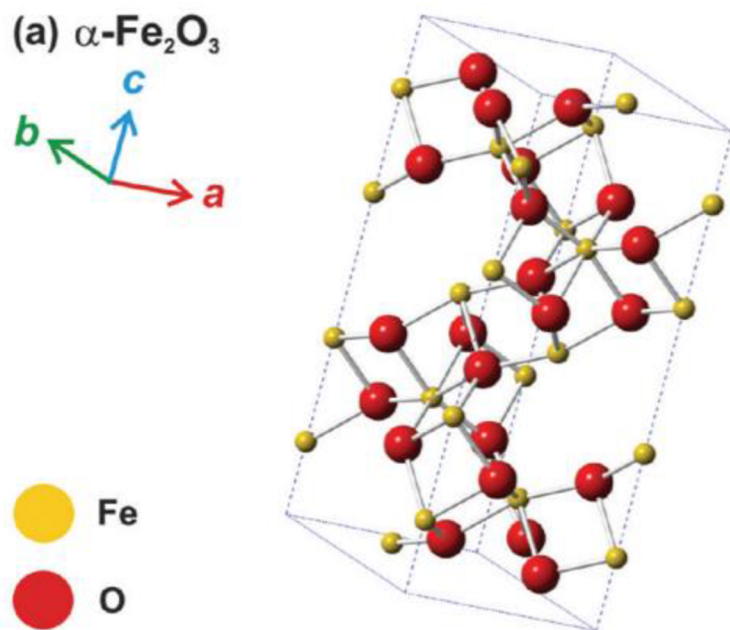
Oxidy železa jsou sloučeniny, které jsou hojně rozšířeny v přírodě v mnoha formách a jsou snadno syntetizovatelné v laboratořích. Jsou přítomny v takřka všech částech naší planety: v atmosféře, pedosféře, litosféře i biosféře.

Mezi nejběžnější patří magnetit, (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). I díky této rozšířenosti jsou oxidy železa zajímavé pro mnoho odvětví vědy. Téměř všechny oxidy železa jsou krystalické. Avšak jejich krystalinita a velikost krystalů se mění v závislosti na podmínkách, ve kterých jsou krystaly formovány [15].

### 1.2.1. $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) je nejstarším známým oxidem železa a hojně se vyskytuje v horninách a půdě. Jeho častý výskyt je důvodem jeho těžby jako hlavní železné rudy. Jeho název je odvozen od jeho načervenalé barvy, díky které byl již ve středověku používán jako pigment [4]. V přírodě se však vyskytuje i jako černý, šedý až červenohnědý. Je to nejjednodušeji syntetizovatelný polymorf, a protože je jedním z finálních produktů tepelné dekompozice mnoha sloučenin obsahujících železo a zároveň finálním produktem tepelných transformací ostatních polymorfů Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je také termodynamicky nejstabilnějším polymorfem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16, 17].

Hematit má rhomboedricky centrovanou hexagonální strukturu korundového typu s těsnou kyslíkovou mřížkou, ve které jsou dvě třetiny oktaedrických míst obsazeny ionty Fe (III) (obrázek č.3). Krystalizuje v prostorové grupě  $R\bar{3}c$  a jeho mřížkové parametry jsou  $a = 5,034 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,752 \text{ \AA}$  [1].



Obrázek č.3: Krystalová mřížka hematitu [1]

### Využití $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Díky své stabilitě a svým magnetickým vlastnostem má  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  široké využití v mnoha odvětvích vědy. V polovodičových anodách se používá jako tenké filmy pro solární produkci vodíků pomocí tzv. štěpení vody [2]. Osvědčil se také jako dobrý detektor přítomnosti plynů jako jsou třeba kyslík, ethanol a jiné. Také se přidává do betonu, který se díky své zvýšené hustotě dá použít i jako ochrana proti ionizujícímu záření [18]. Nanočástice hematitu také dobře absorbují ultrafialové záření, a to dokonce lépe než oxid titaničitý nebo oxid zinečnatý, které se běžně používají v opalovacích krémech [19].

### Magnetické vlastnosti

I když je hematit antiferromagnetický, vyskytuje se u něj takzvaný parazitický magnetismus [1]. To znamená, že magnetické momenty obou podmřížek se vzájemně zcela nevyruší. To vede k tomu, že má hematit slabý magnetický moment ve směru bazální roviny. Při zmenšování částic dochází k tomu, že se mění z multidoménových na jednodoménové. Pokud jsou jednodoménové částice dostatečně malé, magnetický

moment začne v doméně fluktuovat, což vede k superparamagnetismu. Je známo, že koercivní síly, které působí proti tomuto jevu, jsou ovlivněny mnoha faktory, jako je velikost a tvar nebo defekty v krystalové mřížce. Koercivní síly obvykle klesají s velikostí krystalů. U sférického hematitu se ukázalo, že existuje určitá hranice okolo 8 nm, pod kterou se částice stávají superparamagnetickými.

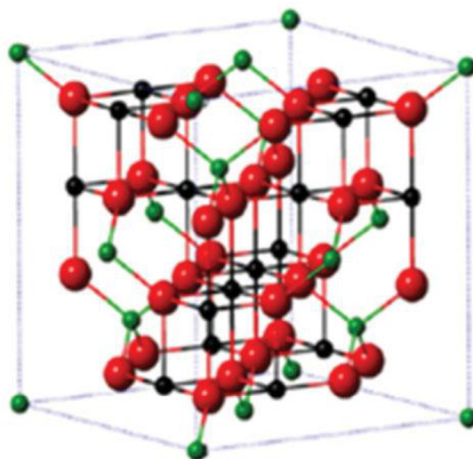
### **Tepelná stabilita $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Hematit je nejčastěji získáván vysokoteplotní přeměnou ostatních polymorfů oxidů železa. To má však za následek nechtěný vznik směsí mnoha polymorfů Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pokud tedy chceme mít jako výsledný produkt pouze jednu čistou fázi, je důležité kontrolovat parametry ovlivňující přeměnu polymorfů. Těchto parametrů je velmi mnoho. Patří mezi ně čas, po který je materiál vystaven vysoké teplotě, tlak, atmosféra, velikost částic a jejich morfologie, agregace, dopace a další. V našem případě se zaměříme na dopovaný hematit.

Dopace hematitu cizím prvkem má zpravidla vliv na zvýšení teploty potřebné k transformaci Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na jinou fázi, a to v řádu několika stovek stupňů [1]. Při výrobě našeho vzorku však nedocházelo k tepelným transformacím Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, výroba hematitu tedy ovlivněna nebyla. V chování dopovaného hematitu při vyšších teplotách však vliv pozorován byl, jak je ukázáno v experimentální části.

### **1.2.2. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

Magnetit je šedý minerál a jeden z hlavních oxidů železa s chemickým složením Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Magnetit se liší od většiny ostatních oxidů železa tím, že obsahuje jak dvojmocné, tak trojmocné železo (Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Hlavní detaily jeho struktury byly zjištěny v roce 1915. Byla to jedna z prvních krystalických struktur popsána pomocí rentgenové difrakce. Jeho krystalickou mřížku můžeme vidět na obrázku č.4.



Obrázek č.4: Krystalová mřížka magnetitu [20]

### **Magnetické vlastnosti**

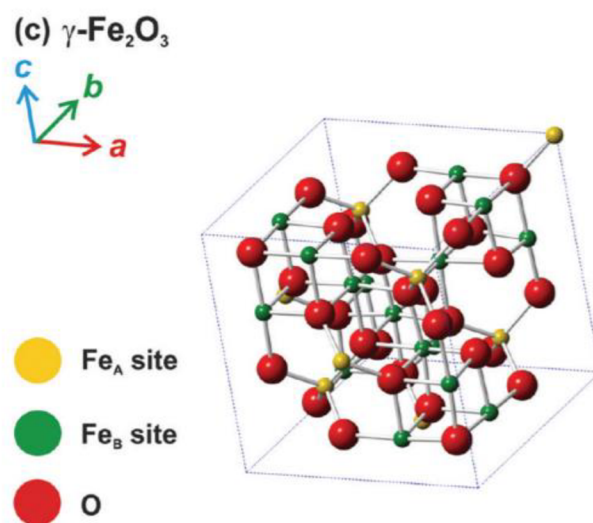
Magnetit vykazuje nesilnější magnetismus z přirozeně se vyskytujících minerálů [21]. Právě na něm byl ve starověku poprvé pozorován magnetismus a byl také používán jako jedna z prvních forem kompasu. Také se hojně využívá v paleomagnetismu, vědě důležité pro pochopení tektoniky desek, a jiných vědeckých oborech [22]. Za pokojové teploty je magnetit ferimagnetický. Při teplotě 858 K (Curieova teplota) však začne magnetit vykazovat paramagnetické vlastnosti [23].

### **Využití Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

Díky vysokému obsahu železa je magnetit už dlouhou dobu jednou z hlavních rud pro získávání železa. Velké využití nachází také v chemickém průmyslu ať už jako katalyzátor pro výrobu amoniaku [24] nebo k rozložení některých kontaminantů [25]. Nanočástice magnetitu se pak hojně využívají v biomedicíně nebo environmentalistice. Stejně jako hematit se jako velmi užitečné ukázali při čištění vody od barviv nebo těžkých kovů. Nanočástice magnetitu se mohou vázat (prostřednictvím elektro-chemické interakce) se suspendovanými částicemi a usazovat se jako kal. Následně mohou být nanočástice magnetitu recyklovány využitím magnetického pole [26, 27]. Dále se nanočástice magnetitu využívají v MRI pro jasnější zobrazování tkání a specifických orgánů.

### 1.2.3. $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se v přírodě běžně vyskytuje jako hnědý minerál a je druhým nejstabilnějším polymorfem oxidu železitého. Jeho krystalickou mřížku můžeme vidět na obrázku č.5 Jeho snadná dostupnost vedla k jeho širokému využití jako magnetického pigmentu v elektronických záznamových médiích od konce 40. let [28]. Nanočástice maghemitu jsou také široce rozšířeny v biomedicíně, protože jejich magnetismus umožňuje manipulaci vnějším polem, zatímco jsou biokompatibilní a pro lidi netoxické. Těto vlastnosti se mimo jiné využívá při léčbě rakoviny pomocí hypertermie. Další slibná aplikace je v odvětví spintroniky, kde může být maghemit použit jako magnetická tunelovací bariéra pro zařízení sloužící k spinové filtraci při pokojové teplotě [29, 30, 31].



Obrázek č.5: Krystalová mřížka maghemitu [1]

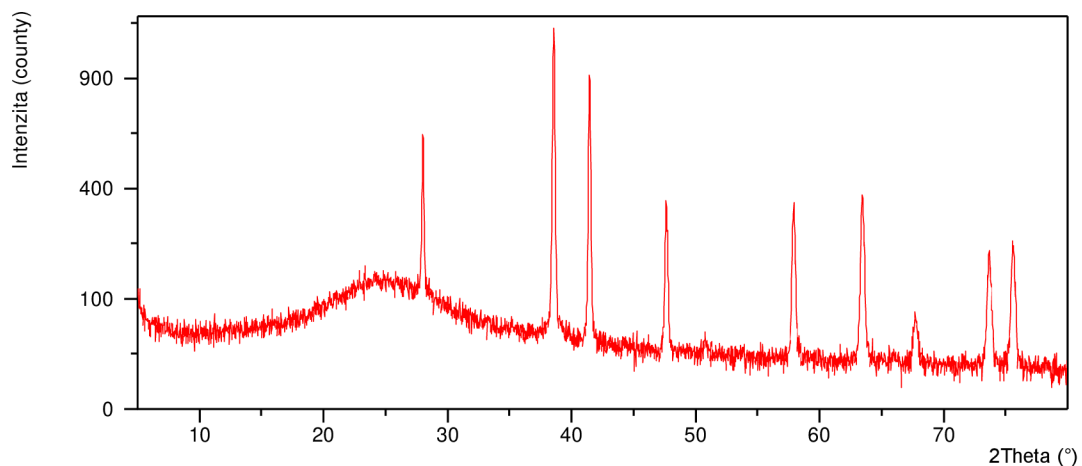
## 1.3 Metody studia velikosti nanočástic

### 1.3.1 Rentgenová prášková difrakce (XRD)

Ve spojitosti s XRD se často zmiňují dvě metody měření. Maloúhlový rentgenový rozptyl (SAXS) a širokoúhlový rentgenový rozptyl (WAXS). WAXS je ve své podstatě to, o čem se běžně bavíme jako o XRD. Zkoumá difrakce v rozsahu úhlů  $2\theta$  od cca  $5^\circ$  výše (typicky do  $2\theta = 145^\circ$ ). Z výsledného difraktogramu získáváme informaci o krystalické struktuře vzorku. Z difraktogramu však lze vyčíst také informaci o velikosti domén, což

jsou oblasti krystalu s periodickou strukturou. Právě informace o velikosti domén jsme využili v našem měření. Oproti tomu SAXS zkoumá rozptýlené záření v rozsahu  $0^\circ$ -  $5^\circ$   $2\theta$  a z výsledného záznamu pak získáváme informaci o velikost částic. V nano měřítku mohou být velikosti domén a částic stejné, avšak je mnohem častější, že se částice skládají z více domén menších rozměrů.

Největší výhodou XRD oproti jiným technikám je velmi rychlá a přesná identifikace fází ve vzorku, jednoduchá příprava vzorků a nedestruktivnost. V našem měření jsme navíc využili možnosti zkoumat vzorky za různých podmínek. Po instalaci speciální difrakční píčky totiž můžeme vzorek během měření také žíhat, v našem případě až na teplotu  $1200^\circ\text{C}$ . Prášková difrakce také dokáže odhalit přítomnost amorfní složky ve vzorku ale nedokáže tyto látky přesně identifikovat. Místo difrakčních píků s přesnými polohami vidíme na difraktogramu také velmi široký „hrb“ jak je vidět na obrázku č.6. Ten ukazuje na přítomnost amorfní, popřípadě velmi špatně krystalické látky ve vzorku. Jestliže je tedy ve vzorku obsažena i amorfní složka, musíme použít další doplňující charakterizační metody abychom ji dokázali přesně popsat.



Obrázek č.6: Vzorek hematitu s přítomností amorfní složky

## WAXS

Širokouhlový rentgenový rozptyl (WAXS) je vhodnou metodou pro charakterizaci materiálů prostřednictvím rozptylu rentgenového záření na jejich krystalických mřížkách. Když na krystal obsahující pravidelné uspořádání atomů dopadá



monochromatické rentgenové záření, pak toto záření difraguje a vytváří jedinečnou stopu ve formě difrakčních vrcholů tzv. difrakční vzor. Pro referenci těchto vzorů jsou použity tzv. XRD karty, což jsou naměřené standardy z oficiální databáze difrakčních vzorů. Z tohoto difrakčního záznamu lze potom vyčíst fázové složení vzorku (kvalitativní fázová analýza), procentuální zastoupení jednotlivých složek materiálu (kvantitativní analýza) a mřížkové parametry krystalických struktur.

Podmínkou pro konstruktivní interferenci rentgenového záření na krystalové struktuře je, aby záření dopadalo na jednotlivé krystalové roviny pod úhlem, který splňuje Braggovu rovnici,

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

kde  $n$  je řád difrakce,  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího záření,  $d$  je mezirovinná vzdálenost a  $\theta$  je úhel mezi krystalovými rovinami a difraktovaným zářením.

Pokud je vzorek monokrystal, lze tuto podmínku splnit pomocí vhodné orientace krystalu vzhledem k dopadajícímu rentgenovému svazku. V případě polykrystalických, popřípadě práškových vzorků, které mají náhodnou orientaci krystalových zrn je však splnění podmínky mnohem méně náročné. Je totiž velká pravděpodobnost, že alespoň některá zrna budou orientována tak, že budou splňovat Braggovu rovnici a difraktované záření bude konstruktivně interferovat. Tato pravděpodobnost se navíc zvyšuje podle toho, kolik je zrn v ozářeném objemu vzorku. Difraktované záření se pak šíří ve směru, který s dopadajícím svazkem svírá úhel  $2\theta$ . Kdybychom vybrali jedno zrn a natáčeli ho kolem osy kolmé na difraktující roviny, tak by tyto roviny zůstávaly v difrakční poloze (stále by svíraly úhel  $\theta$  s dopadajícím svazkem) a difraktované paprsky by se posouvaly po ploše kužele s vrcholovým úhlem  $4\theta$  a s osou ležící ve směru dopadajícího záření. Po této kuželové ploše se pak budou šířit i difraktované paprsky od ostatních zrn, u kterých budou roviny v difrakční poloze [32].

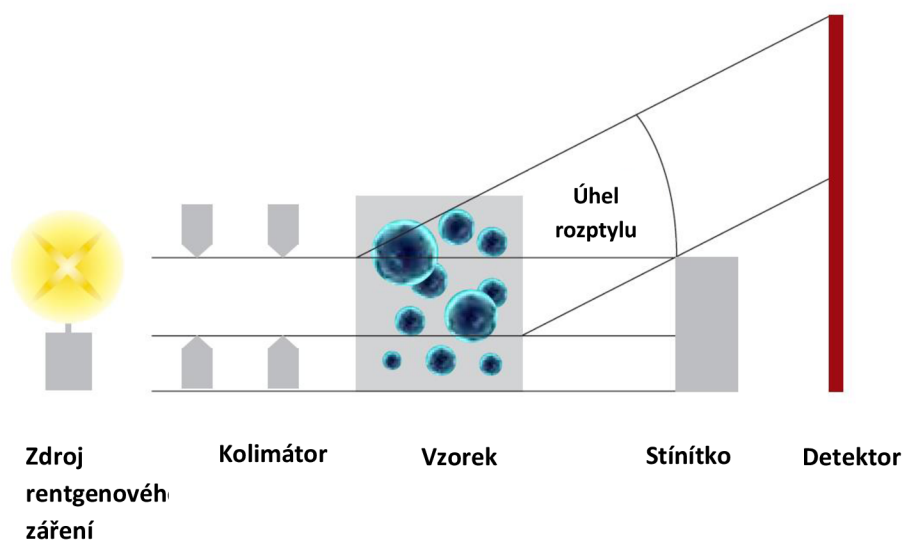
## SAXS

Maloúhlový rentgenový rozptyl (SAXS) je technika, při které jsou rentgenové paprsky s vlnovou délkou 0,1 - 0,2 nm elasticky rozptýleny vzorkem s nehomogenitami

s velikostmi v řádu nanometrů. Tyto rentgenové paprsky jsou pak detekovány pod velmi malými úhly ( $0,1 - 5^\circ 2\theta$ ). Tento rozsah úhlů obsahuje informaci o tvaru a velikosti makromolekul, charakteristických vzdálenostech částečně uspořádaných systémů, velikostech pórů atd. SAXS je schopen poskytnout informace o struktuře makromolekul s velikostí mezi 5 nm a 25 nm a v částečně uspořádaných systémech až do velikosti 150 nm [33].

To, co detekujeme pomocí SAXS, jsou rozdíly v elektronové hustotě uvnitř ozářené části vzorku. Tento rozdíl elektronové hustoty se také nazývá kontrast. V atomovém měřítku se hustota elektronů neustále mění od vyšších hodnot v oblasti obklopující atom k nižším hodnotám v prostoru mezi atomy. SAXS zkoumá rozměry několika nanometrů. Z toho vyplývá, že SAXS není citlivý na kolísání hustoty elektronů v atomovém měřítku. Důsledek toho je, že část hmoty s homogenním složením je považována za homogenní částici (částici s konstantní elektronovou hustotou).

Na vzorek dopadá rentgenový svazek a následné rozptýlené záření je zaznamenáno detektorem. Je však potřeba odseparovat rozptýlené záření se slabou intenzitou a oproti němu velmi intenzivní hlavní svazek (obrázek č.7).



Obrázek č.7: Schéma principu instrumentu SAXS [34]

V laboratorní praxi je SAXS rozdělován do dvou hlavních skupin. První je SAXS s bodovým kolimátorem, který má malý otvor tvarující rentgenový svazek do malého kruhového nebo eliptického bodu, který dopadá na vzorek. Intenzita rozptýleného záření je velmi malá a proto je doba měření v řádu hodin až dní. Druhou je SAXS s lineárním kolimátorem, který omezuje paprsek pouze v jedné dimenzi, takže profil paprsku je pak dlouhá ale rovná linie. Objem ozařované části vzorku je tak mnohem větší v porovnání se SAXS s bodovým kolimátorem a intenzita rozptýleného záření je také daleko vyšší. Z toho důvodu je také čas potřebný k měření daleko menší, a to v řádu několika minut až hodin.

## **Princip metody:**

### **Interakce záření s hmotou**

Existují dvě hlavní interakce rentgenových paprsků s hmotou, a to absorpce a rozptyl. Pokud rentgenové záření dopadne na materiál, část projde skrz vzorek, část bude absorbována a transformována na jinou formu energie (teplo, fluorescenční záření atd.) a část bude rozptýlena.

### **Absorpce**

Ozařování atomu fotonem může vést k excitaci elektronu a jeho následné uvolnění z atomu. K této excitaci potřebuje elektron energii, kterou je v našem případě rentgenové záření. Excitace elektronu ponechává atom v nestabilní situaci s dírou, kde byl původně elektron. Atom chce obnovit původní konfiguraci přeskupením zbývajících elektronů tak, aby tuto díru zaplnily. V důsledku toho atom vydává fluorescenční záření, tj. rentgenové záření s jinou vlnovou délkou než dopadající záření.

K absorpci v zásadě dochází u všech vlnových délek ale s různou účinností. V závislosti na stavbě atomu a na vlnové délce je kalkulována účinnost absorpce jako takzvaný koeficient absorpce hmoty  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ , kde  $\mu$  je lineární absorpční koeficient a  $\rho$  je hustota materiálu.

K obdržení kvalitních dat ze SAXS je důležité, aby absorpce byla nízká. Optimální tloušťka vzorku  $d_{opt}$  je pak závislá na lineárním absorpčním koeficientu, jak je ukázáno v rovnici (2). Typické hodnoty  $d_{opt}$  se pak u železných vzorků pohybují v desítkách  $\mu\text{m}$ .

$$d_{opt} = \frac{1}{\mu} [\text{cm}] \quad (2)$$

## Rozptyl

K rozptylu může dojít se ztrátou energie nebo bez ní. To znamená, že rozptýlené záření může mít jinou vlnovou délku než dopadající záření, jako třeba v Comptonově rozptylu (nepružný rozptyl), nebo může mít stejnou vlnovou délku, jako například v Rayleighově nebo Thomsonově rozptylu (elastický rozptyl).

Ke **Comptonovu rozptylu** dochází při srážce fotonu a elektronu, kdy je foton následně odražen pryč. Foton ztrácí zlomek své energie, která je převzata elektronem, a rozptýlené záření má následně jinou vlnovou délku než záření dopadající, navíc je rozptýlené záření nekoherentní. Nemůže tedy interferovat a nemůže nést informaci o struktuře. Tento rozptyl je v SAXS součástí záření na pozadí.

K **Rayleighovu a Thomsonovu rozptylu** dochází při srážce fotonů se silně vázanými elektrony bez přenosu energie. Elektrony se rozkmitají se stejnou frekvencí jako dopadající záření, a díky této oscilaci vyzařují elektrony záření se stejnou frekvencí jako je záření dopadající. Protože vyzařované vlny sousedních atomů kmitají striktně synchronně, produkují „koherentní vlny“ (koherentní rozptyl), které mají schopnost interferovat. Tyto interferenční vzory pak nesou informaci o struktuře částic.

Účinnost rozptýlení rentgenových paprsků závisí na množství elektronů vztážené k objemu ozářeného materiálu. Každý ozářený elektron přispívá stejným množstvím rozptýleného záření, což je vyjádřeno tzv. Thomsonovým faktorem, který má pro elektron hodnotu  $6,65 \cdot 10^{-29} \text{ m}^2$ .

Rentgenové paprsky jsou na atomech rozptylovány ve formě sférických vln. Protože jsou tyto vlny z Thomsonova rozptylu synchronizované s dopadajícími rovinnými vlnami vytvářejí interferenční vzory na detektoru. Interference mohou být konstruktivní

(ve fázi), destruktivní (s opačnou fází) nebo někde mezi tím v závislosti na pozorovacím úhlu  $2\theta$ , orientaci a vzdálenosti atomů emitujících záření od sebe navzájem.

Konstruktivní interference způsobí jasný bod na detektoru a destruktivní interferencí vznikne na detektoru tmavá skvrna. Výsledkem je 2D interferenční vzor, kde se intenzita liší v závislosti na poloze (v našem případě na úhlu rozptylu  $2\theta$ ). Interferenční vzor je charakteristický pro vnitřní strukturu materiálu, tj. k vzájemné orientaci a vzdálenosti atomů.

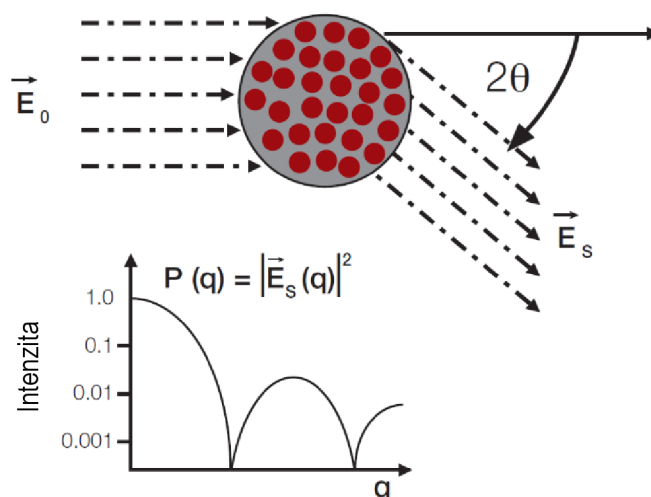
Každá vzdálenost se měří vzhledem k vlnové délce  $\lambda$  dopadajícího záření. Je tedy vytvářen identický interferenční vzor kdykoliv je poměr  $r/\lambda$  stejný. Aby byly tyto vzory nezávislé na vlnové délce, je obvyklé využití funkce  $q$ ,

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\phi), \quad [1/\text{nm}] \quad (3)$$

kteřá je v literatuře označována jako délka rozptylového vektoru [34].

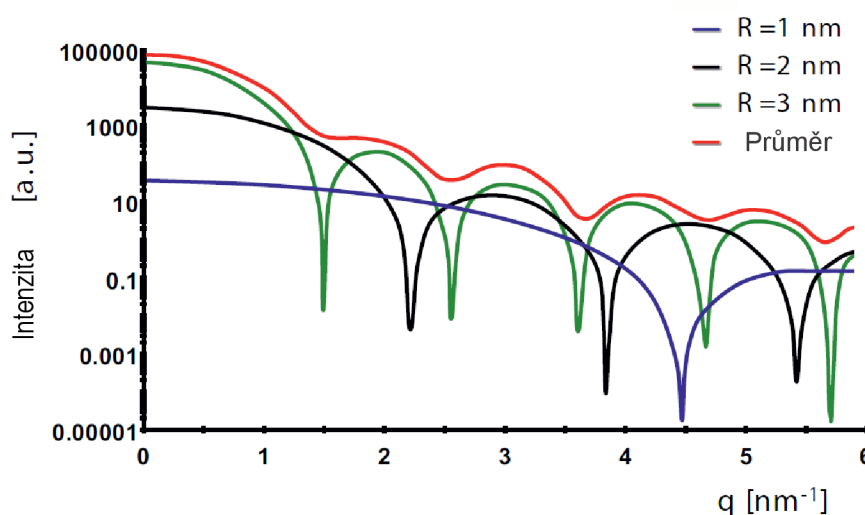
### **Tvarový faktor**

Rozptyl na jedné částici, která je složena z mnoha atomů, lze vysvětlit jako interferenční vzor produkovaný všemi vlnami, které jsou odraženy do detektoru od každého elektronu/atomu uvnitř částice (obrázek č.8). Shrneme-li všechny amplitudy vln na detektoru, a umocníme je na druhou, dostaneme interferenční vzor. Tento vzor osciluje způsobem, který je charakteristický pro tvar částice. Nazývá se proto „tvarový faktor“. Faktor je to proto, že musí být vynásoben konstantou tak, aby odpovídal experimentálním hodnotám naměřených intenzit.



Obrázek č.8: Tvarový faktor  $P(q)$ , jehož oscilace jsou typické pro tvar částice [34]

V praxi je ozařováno mnoho částic zároveň a výsledný interferenční vzor koresponduje s tvarovým faktorem jedné částice pouze tehdy, když mají všechny částice ve vzorku stejný tvar i velikost nebo jsou velmi daleko od sebe (např. zředěné v roztocích). Pokud je vzorek polydisperzní, jsou tvarové faktory částic všech velikostí sečteny a výsledkem je průměrný interferenční vzor celého vzorku (obrázek č.9). Protože každá velikost částic vytváří svůj vlastní tvarový faktor, suma všech tvarových faktorů není přesná a tvarový faktor polydisperzního vzorku je spíše orientační [34].



Obrázek č.9: Průměr (červeně) tvarových faktorů částic různých velikostí [34]

Čím více elektronů je v objemu vzorku (vyšší elektronová hustota), tím více vln je rozptýleno. Pokud je vzorkem pouze jedna částice o objemu  $V_1$  s elektronovou hustotou  $\rho_1$ , pak jsou rozptýleny vlny s amplitudou  $V_1\rho_1$ . Intenzita na detektoru je pak

druhou mocninou amplitud, které vychází z tohoto objemu. Celková intenzita rozptýleného záření částice  $I_1(q)$  je pak

$$I_1(q) = I_0 \rho_1^2 V_1^2 P(q) \quad (4)$$

kde  $I_0$  je intenzita dopadajícího záření,  $\rho_1$  elektronová hustota,  $V_1$  objem částice a  $P(q)$  je tvarový faktor. Celkovou intenzitu rozptýleného záření na polydisperzním vzorku pak vypočítáme jako:

$$\Delta I(q) = I_0 \sum_{i=1}^N (\Delta \rho)_i^2 V_i^2 P_i(q) \quad (5)$$

Pouze fotony, které interferují nesou informaci o struktuře vzorku. Rozptyl na držáku vzorku (kapiláře) je tedy zodpovědný pouze za záření na pozadí.

## Měření SAXS

V praxi se nejdříve naměří tzv. „blank“ měření, tj. rozptyl na držáku vzorku nebo kapiláře, které se následně odečte od naměřeného rozptylu na vzorku.

Kvalita naměřených dat se zlepšuje s rostoucí intenzitou. Pokud tedy chceme kvalitní záznam s co nejmenším šumem, potřebujeme co nejdelší měření. Na druhou stranu dlouhá měření jsou drahá a je tedy potřeba zvážit, nakolik je opravdu kvalitní záznam potřeba.

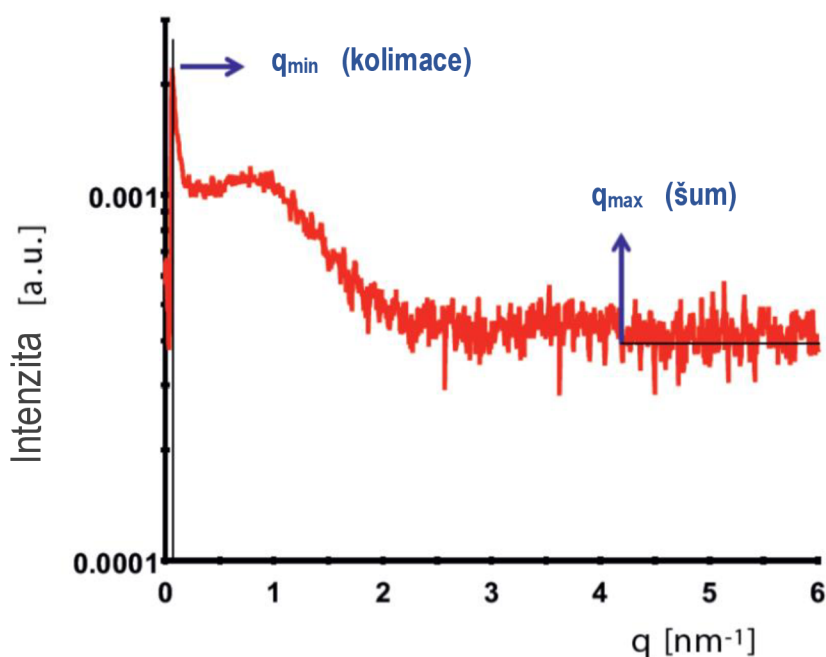
Každý detektor má navíc specifickou hodnotu saturace vyjádřenou v pulzech. Čas potřebný k dosažení maximálního počtu pulzů je tedy i maximálním časem, po jaký má smysl vzorek ozařovat. Jakékoliv delší měření pulzů by nemělo význam. Pokud je však záznam i při maximální době ozáření nekvalitní, je možno kvalitu vylepšit opakovaným měřením a následným zprůměrováním naměřených hodnot.

$$\Delta I(q) = KP(q)S(q) \quad (6)$$

Jakmile jsou naměřeny intenzity a je odečteno pozadí, můžeme ze záznamu získat množství informací. Tvarový faktor  $P(q)$ , který obsahuje informaci o tvaru a vnitřním rozložení hustoty částic. Strukturní faktor  $S(q)$ , který obsahuje informaci o interakcích částice-částice, jako je třeba jejich vzájemná vzdálenost. Dále se v rovnici objevuje konstanta  $K$ , která nese informaci o kontrastu částic, jejich objem, koncentraci a jiné [34].

## Rozlišení

Stejně jako mikroskop má i SAXS limitovanou rozlišovací schopnost. V jakémkoli optickém experimentu lze objekty velikosti  $D$  detekovat pouze v omezeném rozsahu, počínaje od nejmenší vzdálenosti  $D_{min}$  a končící na největší vzdálenosti  $D_{max}$ . V mikroskopii stejně jako v SAXS jsou tyto limity stanoveny vlnovou délkou záření a clonou čočky, tj. rozsah úhlů rozptylu  $q_{min} < q < q_{max}$ , mezi kterými je rozptyl (nebo tvarový faktor) pozorován.



Obr.č.10: Horní a spodní limit rozlišení křivky rozptylu [34]

Spodní limit  $q_{min}$  je zapříčiněn přítomností primárního svazku a řídí se kvalitou kolimačního systému. Horní limit  $q_{max}$  je způsoben zanikáním signálu v šumu (obrázek č.10). Pro SAXS je technologickou výzvou dosáhnout malého spodního limitu  $q_{min}$  aniž by signál zanikl v mnohem silnějším primárním svazku. Kvalitní kolimační systém a nastavení svazku jsou hlavními faktory zodpovědnými za dosažení malého  $q_{min}$ .



## Porovnání SAXS a TEM

SAXS a TEM jsou komplementárními metodami. TEM se používá pro detailní zobrazení velmi malé části vzorku, zjistíme tedy velmi přesně lokální vlastnosti vzorku. SAXS oproti tomu sbírá data z velkého objemu vzorku. Získáme tedy informaci o celkových vlastnostech a velikostech částic ve vzorku, nicméně informace o částicích jsou zprůměrované, tedy ne tak přesné. SAXS se dá narozdíl od TEM použít také pro kapalné nebo vlhké vzorky (vyjímkou je speciální technika kryoTEM). Další výhodou je možnost in-situ pozorování přechodů fází ve vzorku, čehož jsme využili i v našem měření [35, 36].

### 1.3.2. Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je zobrazovací metoda, která zaznamenává obraz daného vzorku. V elektronovém mikroskopu se oproti světelné mikroskopii používá k zobrazování proud elektronů, který je fokusován elektromagnetickými čočkami. Elektronová mikroskopie teoreticky umožňuje až o 5 řádů lepší rozlišení než světelná mikroskopie, avšak v praxi v důsledku vad zobrazení je lepší jen o 2 až 3 řády [37]. Elektronová mikroskopie je tedy schopna rozlišení v řádu desetin nanometrů. Toto výrazné zlepšení rozlišení oproti světelné mikroskopii je způsobeno tím, že ve světelné mikroskopii lze kvůli použití fotonů dosáhnout jen takového rozlišení, které je velké jako polovina vlnové délky zdrojového světla (u běžných čoček 200 nm), kdežto elektrony mají oproti fotonům vlnovou délku výrazně nižší [38].

Na základě rozdílné stavby, urychlovacího napětí a hlavně rozdílného typu sledovaných elektronů dělíme mikroskopii na transmisní a skenovací. U transmisní elektronové mikroskopie (TEM) jsou elektrony urychlovány natolik, že mohou procházet vzorkem. Detekujeme tedy tzv. transmisní elektrony a dostáváme z nich mimo jiné i informaci o vnitřní struktuře vzorku. Pro urychlení elektronů je běžně použito napětí o velikosti 100–400 kV.

U skenovací elektronové mikroskopie (SEM) jsou elektrony urychlovány napětím o velikosti 0,1 – 30 kV a v mikroskopu sledujeme sekundární a zpětně odražené elektrony. Z jejich detekce dostáváme informaci o chemických a fyzikálních vlastnostech vzorku. Díky interakci elektronů se vzorkem vzniká tzv. charakteristické rentgenové záření, jehož detekcí můžeme zhotovit prvkovou analýzu vzorku ve zkoumané oblasti. Mikroskopy však musí obsahovat analyzátor, který analyzuje detekované rentgenové záření na základě jeho vlnové délky (Wavelength Dispersive Spectrometer – WDS) nebo energie (Energy Dispersive Spectrometer-EDS) [37].

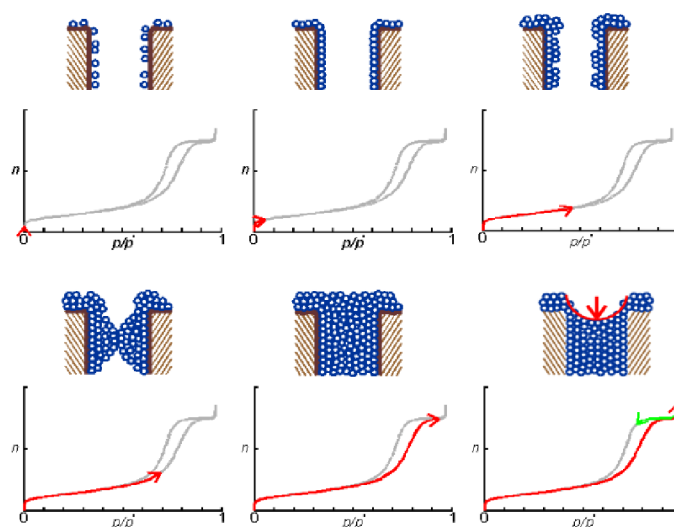
### **1.3.3. Další metody studia nanočástic:**

#### **Dynamický rozptyl světla (DLS)**

Dynamický rozptyl světla je nedestruktivní metoda zkoumání velikosti částic založena na měření fluktuace intenzity rozptýleného světla v důsledku Brownova pohybu. Když světlo dopadne na částice, které jsou velmi malé oproti vlnové délce dopadajícího světla, rozptýlí se světlo ve všech směrech (Rayleighův rozptyl). I když bude zdrojem světla laser, který je ze své podstaty monochromatický, intenzita rozptýleného světla se bude v čase měnit v důsledku Brownova pohybu. Ten způsobuje neustálý pohyb částic, který má za následek konstruktivní nebo destruktivní interferenci rozptýleného světla a tedy výslednou fluktuaci intenzity. Když tuto fluktuaci měříme v čase, můžeme získat informaci o velikostech částic nacházejících se v roztoku a jejich velikostní distribuci. Malé částice se totiž pohybují rychleji a způsobují tedy častější fluktuace intenzity než částice s větší velikostí. Dále můžeme pomocí této metody pozorovat i polydisperzitu částic v roztoku nebo také stabilitu vzorku, tedy tendenci vzorku agregovat.

## Měření specifické plochy povrchu pomocí BET

Metoda BET zkoumá plochu povrchu nanočástic a jejich porozitu pomocí adsorbce atomů plynu na povrch vzorku. Tato metoda je založena na tzv. BET teorii pojmenované podle zakladatelů této teorie Brunauer, Emmet, Teller. Tato teorie je rozšířením již dříve známé Langmuirovy teorie, která má však jako jeden z předpokladů to, že adsorbovaný plyn tvoří na povrchu materiálu pouze monovrstvy. To však mnohdy neplatí a bylo tedy potřeba propracovanější teorie, kterou se stala BET. Adsorpce plynu totiž nezáleží pouze na ploše povrchu vzorku ale také na teplotě, tlaku a intenzitě interakce mezi plynem a pevnou látkou. Při povrchové analýze pomocí BET se jako adsorbovaný plyn (adsorbát) obvykle používá dusík, argon nebo krypton. Jelikož je interakce plynu a pevné látky obvykle slabá, vzorek se navíc chladí kapalným dusíkem aby byla adsorbce co nejvyšší. Na vzorek je pak puštěno určité množství plynu, a sleduje se jak se mění tlak v důsledku adsorbce. Po dosažení tzv. saturačního tlaku již nedochází k další adsorbci plynu bez ohledu na další zvyšování tlaku. Po dosažení tohoto tlaku se vzorek zahřeje a uvolní se z něj adsorbovaný plyn, který je poté kvantifikován. Naměřená data jsou zobrazena ve formě tzv. BET izotermy, která ukazuje množství adsorbovaného plynu v závislosti na tlaku. Podle tvaru této izotermy můžeme zjistit, jak moc je vzorek porézní (viz. obrázek č.11), popřípadě i tvar těchto pórů a také specifickou plochu povrchu vzorku [40]. Pokud je měřený vzorek homogenní, nemá póry a známe tvar částic, lze BET také použít k určení velikosti částic.



Obrázek č.11: Průběh adsorbce a desorbce plynu mezoporézního vzorku [39]

## 2. Experimentální část

### 2.1. Nanočástice hematitu

Pro experimenty jsme použili celkem šest vzorků nanočástic hematitu s různou dopací cínem. Prvním vzorkem byly nanočástice čistého hematitu, následující vzorky byly s 1%, 3%, 5%, 7% a 10% dopací cínem. Procenta jsou vztažena k hmotnosti prekursoru (na 0,54 g prekurozu  $\approx$  5,2 mg cínu  $\approx$  1% hmotnosti prekurozu). Názvy jednotlivých vzorků jsou popsány v tabulce č.1. Tyto vzorky jsme připravili v laboratoři, a to z důvodu, že komerční nanočástice hematitu jsou vyráběny za vysokých teplot, což pro náš experiment není vhodné.

dopace	vzorek
0%	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1%	Hem-Sn1
3%	Hem-Sn2
5%	Hem-Sn3
7%	Hem-Sn4
10%	Hem-Sn5

Tabulka č.1: přehled názvů vzorků podle dopace

#### 2.1.1. Syntéza částic

Prvním krokem bylo smíchání 5ml kyseliny olejové ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ) (Sigma- Aldrich, čistota 98%) v kapalně formě s roztokem 10 ml ethanolu a 100 g NaOH (Fichema, čistota 99%) ve formě perliček. Kvůli špatné rozpustnosti NaOH v ethanolu jsme tento roztok museli nechat přes noc promíchávat. Následně jsme připravili druhý roztok smícháním 20 ml deionizované vody s 0,54 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, čistota 98%) v práškové formě. Tyto dva roztoky jsme poté smíchali, 15 minut promíchávali a výsledný roztok jsme 3 minuty sonifikovali a naředili 50 ml ethanolu. Tento roztok jsme nalili do autoclavu, uzavřeli, a zahřáli na 180 °C po dobu 10 hodin. Po zahřátí jsme nechali roztok vychladnout na pokojovou teplotu. Výsledný produkt, usazený na dně autoclavu, byl třikrát promýván v ethanolu a centrifugován. Po promytí

následovalo jednodenní sušení v sušičce. Výsledkem byly nanočástice hematitu v práškové formě.

Pro následnou dopaci hematitu cínem jsme použili  $\text{SnCl}_4$  (Sigma - Aldrich, čistota 98%) v práškové formě, který jsme přidávali do druhého roztoku ( $\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Pro 1% dopaci jsme přidali 5,2 mg  $\text{SnCl}_4$ , pro 3% 15,6 mg  $\text{SnCl}_4$ , pro 5% 26 mg  $\text{SnCl}_4$ , pro 7% 36,4 mg  $\text{SnCl}_4$ , a pro 10% 52 mg  $\text{SnCl}_4$ .

Základem syntézy nanočástic hematitu je článek *Synthesis of Nearly Monodisperse Iron Oxide and Oxyhydroxide Nanocrystals* [41], důvodem výroby vlastních částic byla potřeba syntetizovat hematit za co nejnižší teploty, abychom následně mohli pozorovat vliv vysokých teplot na případnou změnu velikosti částic. Zároveň bylo potřeba syntetizovat částice dostatečně malé, abychom mohli použít metodu SAXS, která měří pouze částice menší než 100 nm.

## 2.2. Použité analytické metody

Jednotlivé vzorky, které byly použity ve vysokoteplotních experimentech, byly charakterizovány pomocí transmisní a skenovací elektronové mikroskopie, malouhlové a širokouhlové rentgenové práškové difrakce. Jednotlivé techniky a konkrétní parametry měření jsou popsány níže.

### 2.2.1. Rentgenová prášková difrakce

Analýza vzorků byla provedena pomocí metody malouhlového rozptylu (SAXS) a širokouhlového rozptylu (WAXS) na práškovém difraktometru Empyrean (Malvern PANalytical Ltd.). Difraktometr pracuje s  $\theta$ - $\theta$  Bragg-Brentanovou parafokusující geometrií ( $2\theta$  rozsah: 0 - 145°) [42]. Dále byl přístroj vybaven  $\text{Co K}_\alpha$  rentgenovou lampou s vlnovou délkou 1,79031 Å, fokusačním zrcadlem a automatickým atenuátorem Fe 0,1 mm na primární straně.

Na sekundární straně byl vybaven programovatelnými protirozptylovými clonami ve fixním módu a detektorem PIXcel<sup>3D</sup>. Měření bylo prováděno za vysokých teplot ve vysokoteplotní peci HTK1200N (Anton-Paar), která umožňuje měření až do teploty

1200 °C. Dále bylo použito kapilární příslušenství HTK1200N capillary extension (Anton-Paar) umožňující uchycení kapiláry do vysokoteplotní pece HTK1200N [43]. Následným použitím zobrazovacího softwaru DataViewer (PANalytical B.V.) byla s využitím Sherrerovy analýzy (rovnice č.7) zjištěna velikost domén z měření WAXS. Kde  $\tau$  je velikost krystalových domén,  $K$  je tvarový faktor (v našem případě 0,94),  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího záření (0,1790307 nm),  $\beta$  je šířka píku v polovině jeho výšky a  $\theta$  je Braggův úhel.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

Pomocí softwaru EasySAXS (Malvern PANalytical) pak byla vyhodnocena velikost částic z naměřených záznamů metodou SAXS.

## Vyhodnocení SAXS

Analýza dat ze SAXS byla provedena pomocí softwaru EasySAXS. Ten slouží ke korekci absorpce, odčítání pozadí a převodu úhlu rozptylu  $2\theta$  na rozptylový vektor  $q$ . Pro stanovení distribuce velikosti nanočástic používá EasySAXS nepřímou Fourierovu transformaci (FT), která dává do souvislosti experimentálně naměřená data intenzity ze SAXS s distribuční funkcí objemu  $Dv(R)$ .

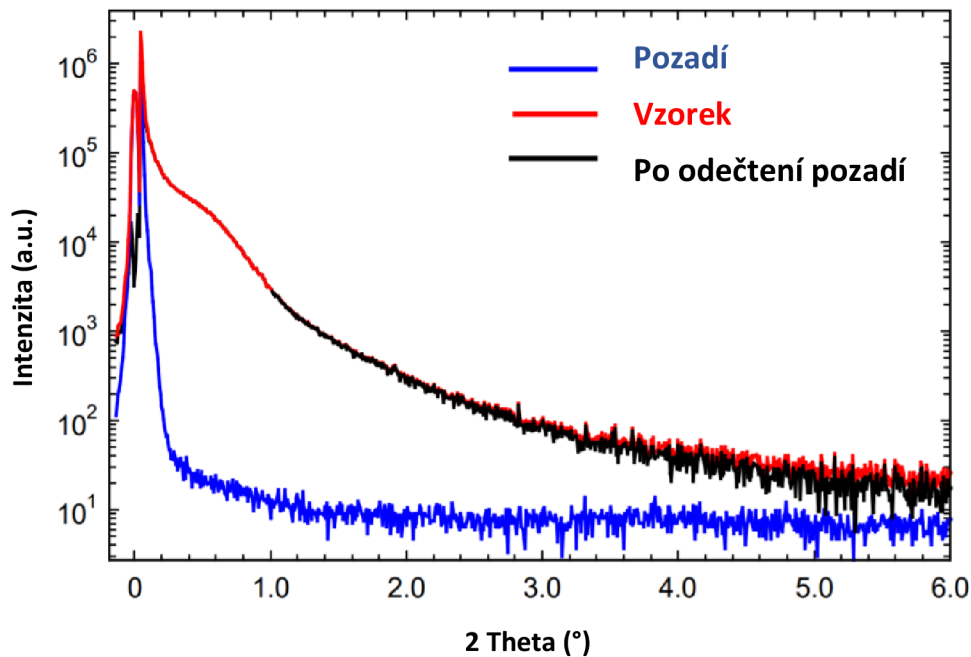
Automaticky se předpokládá, že nanočástice jsou (kvazi) sférické, žádné další předpoklady o tvaru částic nebo distribuci velikostí částic učiněny nejsou. Používáním automatických předpokladů lze odhalit i částice různých velikostí v jednom vzorku. To je významná výhoda metody nepřímé FT nad metodami přímé fitace. Dá se však také zvolit jiný přístup. Předpokládá se, že velikostní distribuce  $Dv(R)$  je křivka určitého typu, který lze popsat několika parametry (např. Gaussova křivka charakterizována průměrným poloměrem  $R$  a směrodatnou odchylkou  $\sigma$ ), které jsou pak určeny metodou fitace nejmenších čtverců, která vyhovuje modelu experimentálních dat pomocí rovnice

$$I_p(q, R) = \Delta\rho_e^2 V_p^2 \left( 3 \cdot \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 = \Delta\rho_e^2 V_p^2 I_0(q, R) \quad (8)$$

kde  $I_p(q, R)$  je intenzita rozptylu na jedné sférické částici o poloměru  $R$ ,  $\Delta\rho_e$  elektronová hustota,  $V_p$  objem částice,  $q$  je velikost rozptylového vektoru  $\vec{q}$  kde  $q = |\vec{q}| = 4\pi/\lambda \cdot \sin(\theta)$  a  $I_0(q, R)$  je intenzita rozptylu jedné částice.  $I_0$  je v literatuře také často popisována

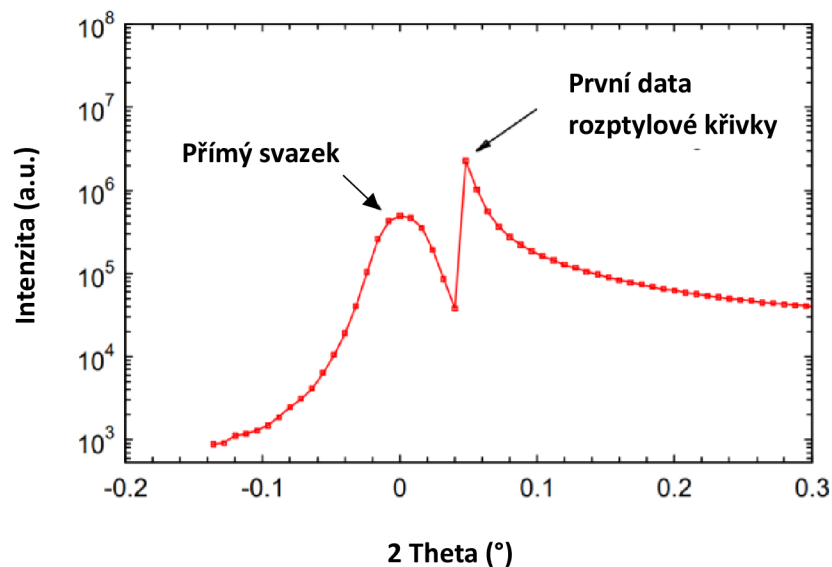
jako tvarový faktor částice  $P(q)$ . Je to oscilující funkce, která se rychle tlumí. Data ze SAXS týkající se intenzity jsou tedy běžně zobrazována na logaritmické škále [44].

Obrázek č.12 ukazuje data ze SAXS před a po odečtení pozadí, a křivku rozptylu na prázdné kapiláře. Kvůli automatické kolimaci použité v experimentální aparatuře intenzita pozadí rychle klesá a poté zůstává na velmi nízké úrovni. Porovnání naměřených dat před a po korekci pozadí ukazuje, že v tomto případě má pozadí výraznější vliv až při rozptylu v úhlech nad 3,5 stupně.



Obrázek č.12: Experimentální data ze SAXS před a po odečtení pozadí společně s naměřeným pozadím [45]

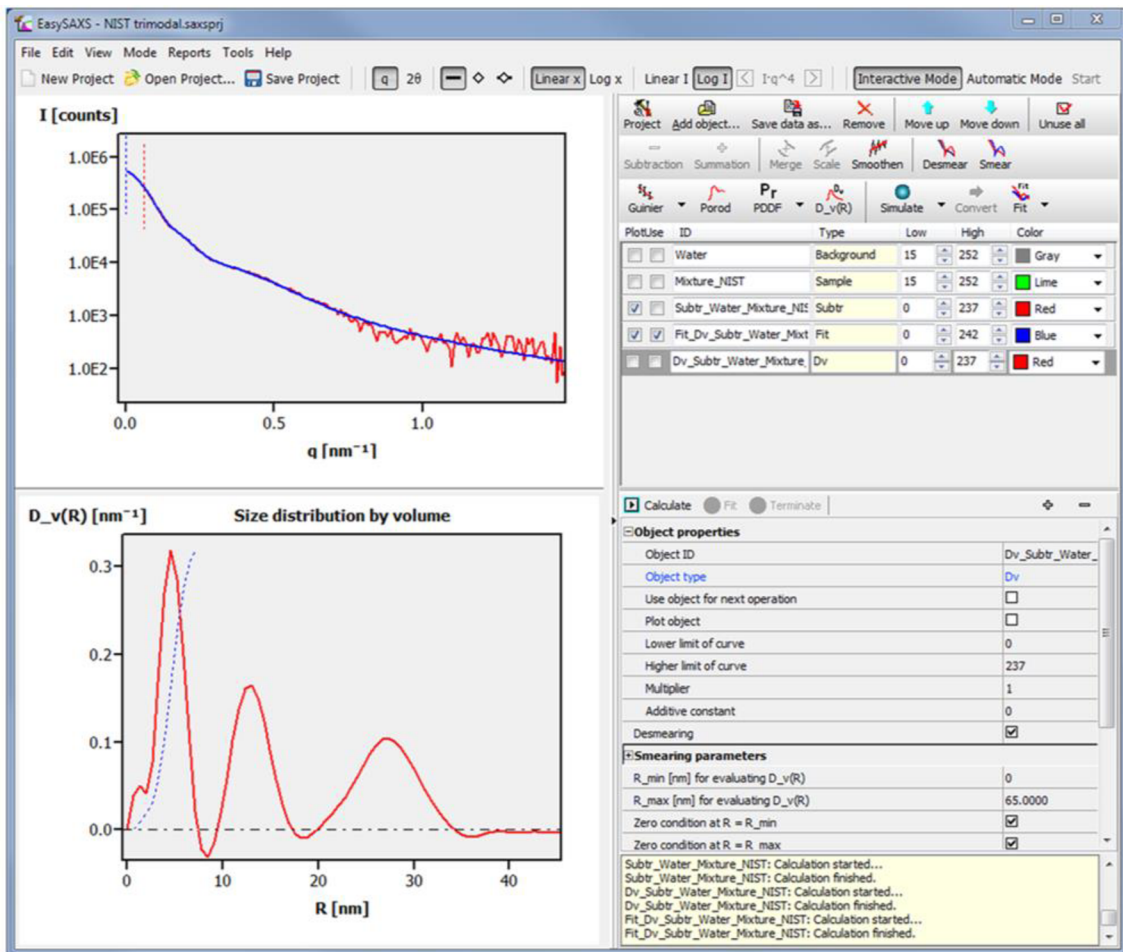
Rozptylová křivka vzorku měřená v blízkosti přímého paprsku je zobrazena na obrázku č.13. Při měření profilu přímého paprsku je nutné použít automatický atenuátor. Při úhlu  $2\theta$  rovno  $0,05^\circ$ , kde již intenzita přímého paprsku dosahuje relativně nízké úrovně, je atenuátor odstraněn a je možné začít měřit skutečnou křivku rozptylu vzorku. Data před touto hodnotou je tedy pro samotné vyhodnocení dat ze SAXS nutné oříznout.



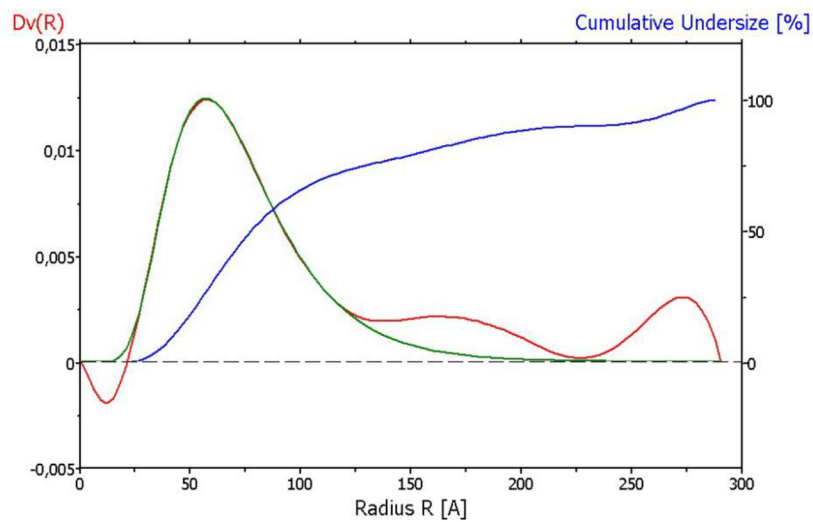
Obrázek č.13: Experimentální data ze SAXS v blízkém okolí přímého svazku [45]

Zpracování údajů ze SAXS je uvedeno na obrázku č.14. Ten zobrazuje data s již odečteným pozadím a také s oříznutím přímého svazku a koncové části s příliš velkým šumem (nahore). Z této oříznuté křivky se poté pomocí nepřímé Fourierovi transformace stanovuje velikostní distribuce částic, která je ukázána na obrázku č.14 dole. Tato distribuce se následně prokládá křivkou, pomocí které jsou následně získány konkrétní hodnoty. Toto proložení lze ovlivnit změnou určitých parametrů v softwaru jako jsou například místo, ve kterém ořízneme zašuměnou koncovou část dat ze SAXS, předpokládaná velikost částic či předpokládaná distribuce částic např. Gaussova. Toto proložení křivkou je ukázáno na obrázku č.15. Menší oscilace pod čarou, které jsou pozorovány v řešení pro  $D_v(R)$  na obrázku č.14 dole, jsou artefakty, kterým se nelze vyhnout, pocházející z nepřímé Fourierovy transformace (FT). Toto je známý, menší kompromis u této metody. Na výsledné proložení křivkou a následné vyhodnocení to však vliv nemá [45].



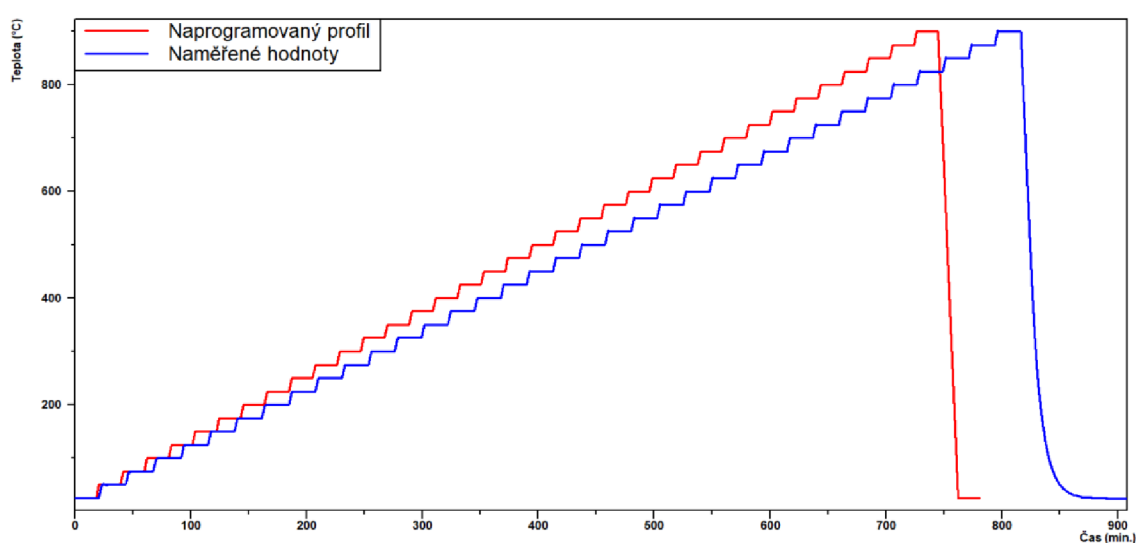


Obrázek č.14: vyhodnocení dat ze SAXS pomocí softwaru EasySAXS [46]



Obrázek č.15: proložení velikostní distribuce křivkou, naměřená data (červeně), proložení (zeleně), cumulative undersize (modře)

Měření probíhalo na vzduchu za postupného zvyšování teploty po 25 °C, z pokojové teploty až do teploty 900 °C, a následném ochlazení na pokojovou teplotu jak je ukázáno na obrázku č.16. Toto zahřívání probíhalo při zvyšování teploty o 1,05 °C za sekundu. Vidíme zde také odchylku naprogramovaného teplotního profilu měření od reálného, způsobenou nutností ustálení teploty, která se v naprogramovaném profilu nezohledňuje. Po každém kroku a ustálení teploty proběhla měření metodou WAXS i SAXS. Tato měření nejsou příliš dlouhá (cca 20 minut pro obě měření při konkrétní teplotě), což způsobuje zašumění výsledných záznamů. Tento krátký čas byl však nutný kvůli možné rekrystalizaci měřených vzorků.



Obrázek č.16: Teplotní profil vysokoteplotního měření

### 2.2.2. Transmisní elektronová mikroskopie

Pro vytvoření snímků našich vzorků byl použit transmisní elektronový mikroskop JEM-2100 (JEOL) s maximální rozlišovací schopností 0,19 nm. Urychlovací napětí mikroskopu dosahuje hodnot od 80 kV do 200 kV a umožňuje zvětšení v rozsahu od 1000x do 800 000x. Mikroskop dále umožňuje použití energiově disperzní spektroskopie (EDS), kterou lze určit prvkové složení vzorku [47].

Vzorky jsou připraveny nakápnutím suspenze ethanolu a měřených nanočástic na měděnou podložní síťku s napařenou uhlíkovou fólií. Následně je při pokojové teplotě ethanol odpařen. Z tohoto důvodu můžeme na grafech z EDS vidět výrazné píky

uhlíku a mědi. Velikostní distribuce částic ve vzorku pak byla zhotovena pomocí programu imageJ.

### **2.2.3. Skenovací elektronová mikroskopie**

Všechny vzorky dopovaného hematitu (Hem-Sn1 – Hem Sn6) po žíhání byly měřeny pomocí skenovacího elektronového mikroskopu SU 6600 Hitachi. Tento mikroskop může pořizovat snímky s rozlišením až 1,3 nm. Ze snímků lze pak vyčíst velikost, tvar a strukturu povrchu měřených částic. Díky přídatným zařízením lze mikroskop využít i na EDS (energieově disperzní spektroskopie) nebo WDS (vlnově disperzní spektroskopie), pomocí kterých lze provést i prvkovou analýzu vzorku. Použitý mikroskop používá urychlovací napětí v rozmezí 0,5-30 kV se zvětšením 60-600 000x.

Pro vzorky Hem-Sn1 a Hem-Sn4 bylo použito urychlovací napětí 5 kV a pro ostatní snímky bylo použito napětí 7 kV. Vzorky byly připraveny deponováním částic na oboustrannou uhlíkovou lepící pásku upevněnou na hliníkovém kolečku [48]. Tuto metodu jsme použili na vzorky po žíhání. Díky růstu částic při zvýšené teplotě, a hlavně díky jejich agregaci, byla charakterizace pomocí TEM nevhodná.

### **2.2.4. Mössbauerova spektroskopie**

Pro naměření Mössbauerovských spekter jsme použili mössbauerův spektrometr MS2007 v režimu konstantního zrychlení s rychlostí 11 mm/s vybaveného zářičem  $^{57}\text{Fe}$ . Hodnoty izomerního posunu jsou srovnávány s hodnotami pro fólii z kovového železa změřené při pokojové teplotě. Fitace naměřených dat proběhla za použití programu MossA 1.01f. Vzorky byly připraveny vytvořením tenké vrstvy vzorku v parafilmu a vložením do držáku spektrometru.

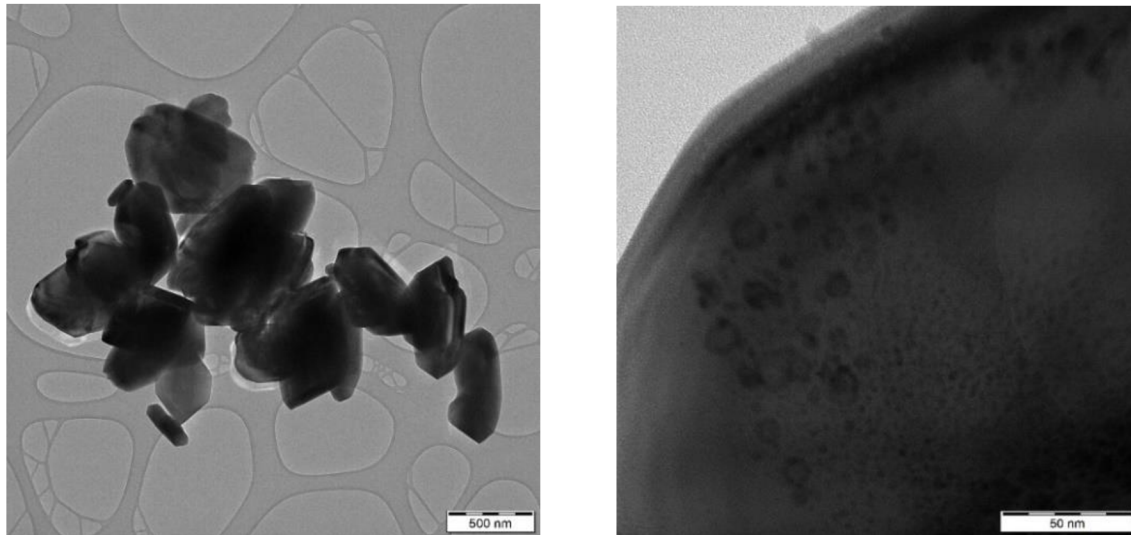
## 3. Výsledky a diskuze

### 3.1. $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0% dopace cínem)

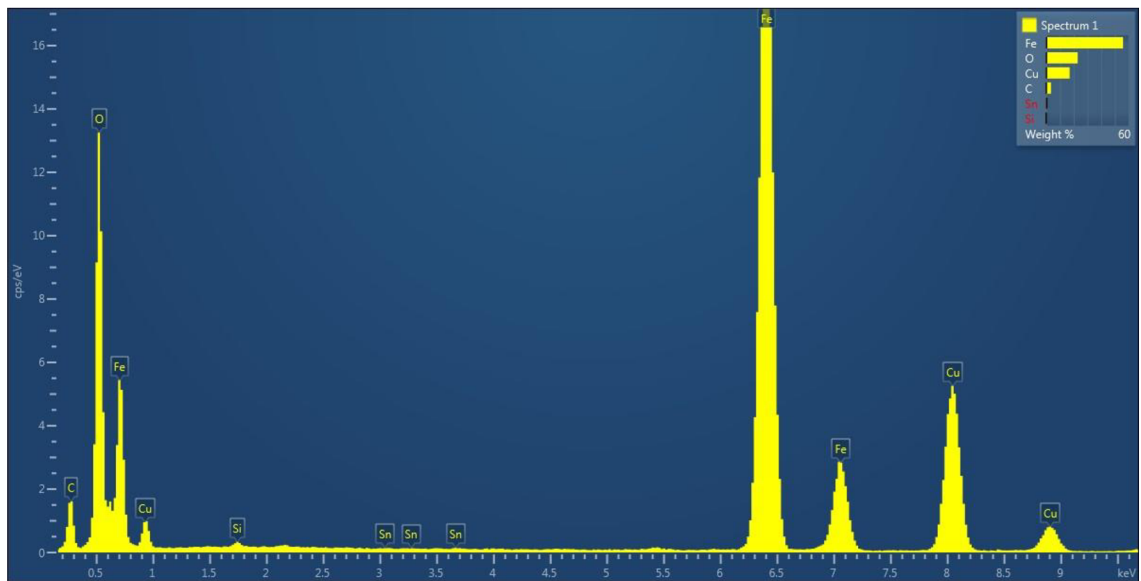
#### 3.1.1. Charakter vstupního materiálu

##### TEM

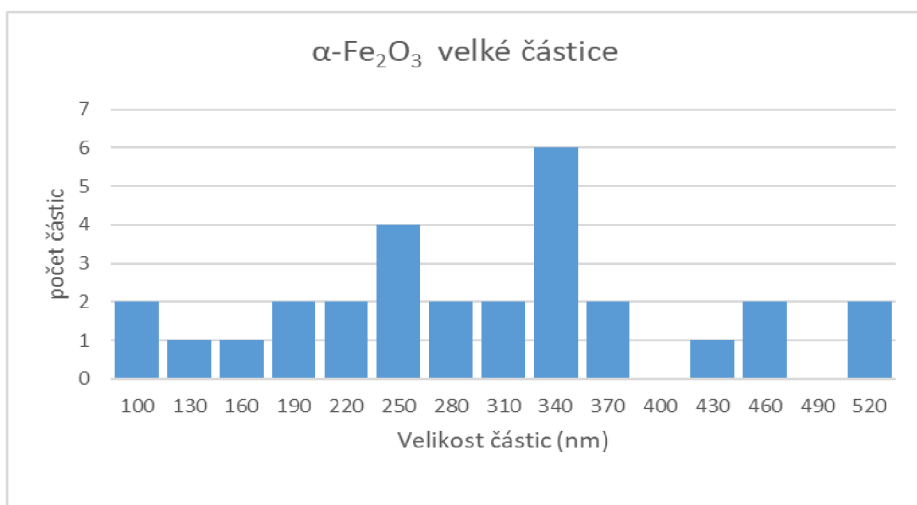
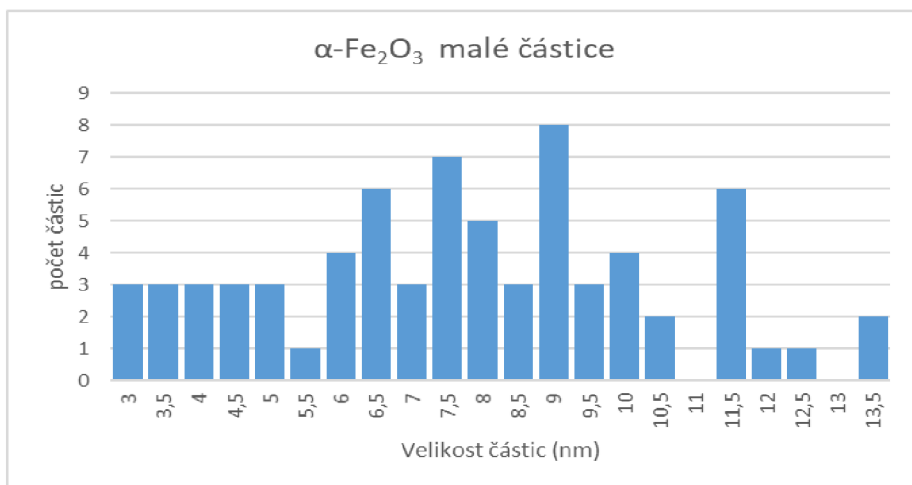
Vzorek čistého hematitu obsahuje částice dvou velikostí, jak vidíme na obrázku č.17. Částic s větší velikostí je však ve vzorku obsaženo malé množství, velikostní distribuce těchto částic je tedy spíše orientační. Oproti tomu malých částic je ve vzorku více. Jak vidíme na histogramu na obrázku č.19 tyto malé částice se pohybují v rozměrech od 2,9 nm do 13,9 nm. Velké částice se pak pohybují v intervalu od 98 nm do 648 nm. Malé částice jsou tedy pro další měření ideální. Jak však vidíme na histogramu velkých částic, část z nich se také pohybuje na hraně velikostí detekovatelných pomocí SAXS. To může mít dopad na další měření, jelikož pomocí SAXS se měří průměrná velikost částic. Na obrázku č.18 pak vidíme záznam z energiově disperzní spektroskopie, která potvrdila chemickou čistotu hematitu bez dopace cínem.



Obrázek č.17: Celkový pohled na vzorek (vpravo) a detail vzorku (vlevo)



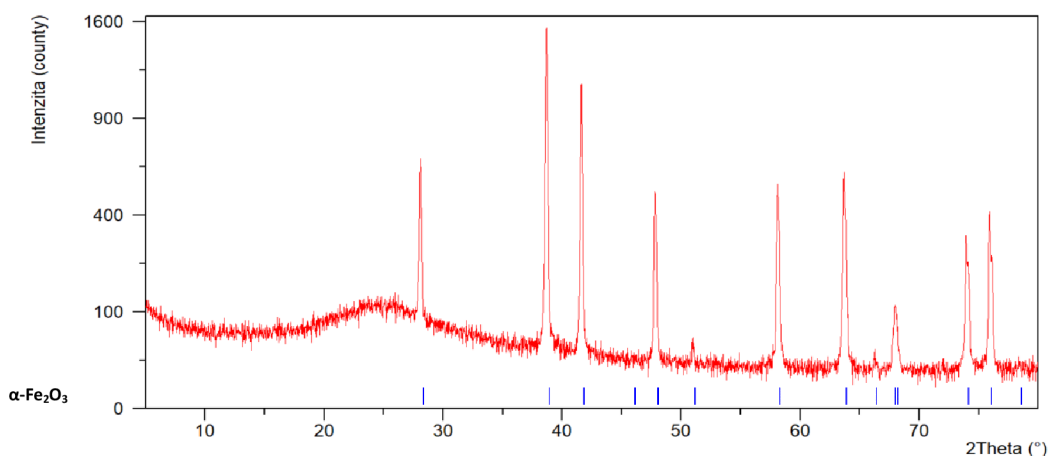
Obrázek č.18: Energově disperzní spektrum vzorku  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



Obrázek č.19: Velikostní distribuce malých a velkých částic ve vzorku

## WAXS

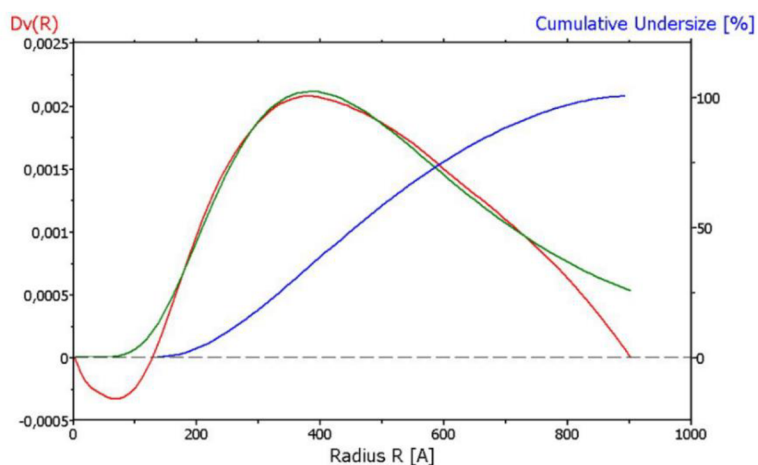
Na obrázku č.20 můžeme vidět výsledný difraktogram. V tomto případě se jedná o čistý hematit podle karty číslo 01-089-0599 pro syntetický hematit. Tato karta bude použita i u následujících vzorků obsahujících hematit. V levé části difraktogramu pak vidíme velmi široký pík, který ukazuje na amorfni látku. Tento pík uvidíme i u dalších měření, jedná se totiž o sklo kapiláry, ve které měříme.



Obrázek č.20: Difraktogram vzorku  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  na začátku měření

## SAXS

Vyhodnocením záznamu jsme získali velikostní distribuci počátečních velikostí částic, která byla v průměru 94,06 nm. Tedy velikost, která je detekovatelná pomocí SAXS. Je ale pravděpodobné, že v průběhu žíhání velikost 100 nm překročíme a měření za vyšších teplot budou nepřesná.

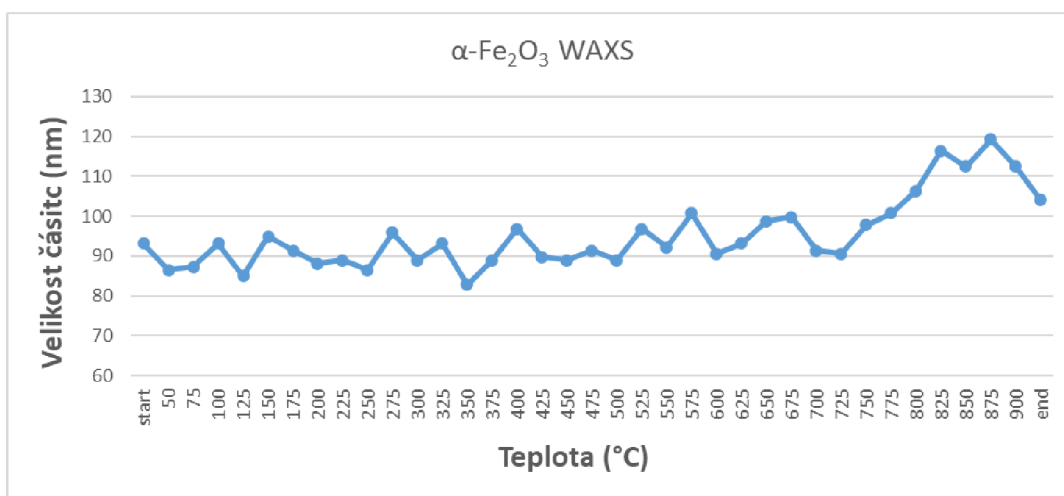


Obrázek č.21: Velikostní distribuce částic ve vzorku  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ze SAXS na začátku měření

### 3.1.2.Charakter materiálu v průběhu žíhání

#### WAXS

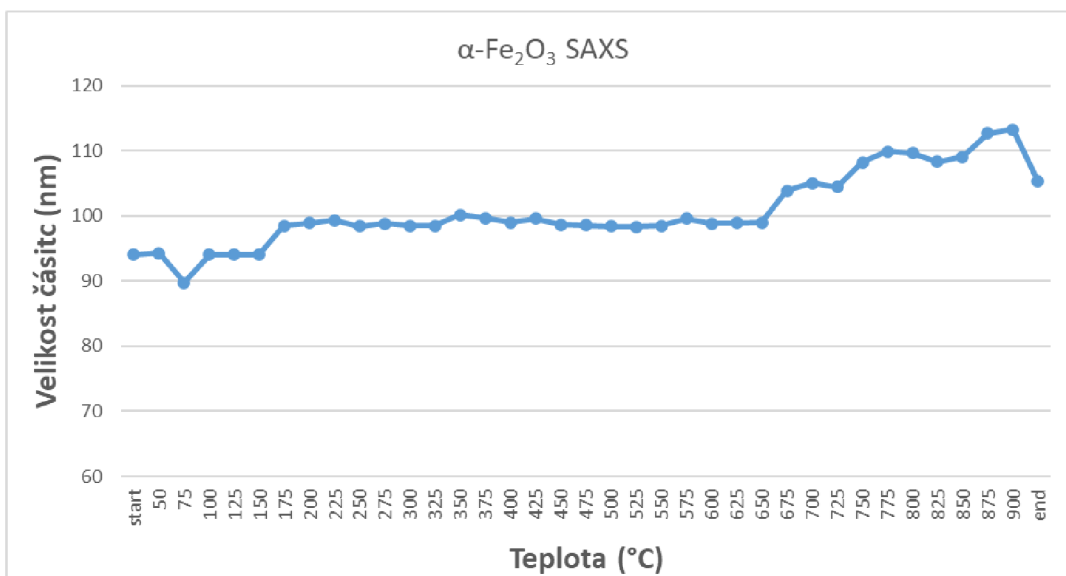
Na obrázku č.22 vidíme vývoj velikosti domén v závislosti na teplotě. I přes velmi nepravidelný průběh grafu můžeme vidět, že domény v závislosti na teplotě rostou. Větší změna v rychlosti růstu pak nastává při teplotě okolo 700 °C. Na začátku měření mají domény velikost 93,15 nm a největší velikost mají při teplotě 875 °C, a to 119,28 nm. Na konci měření po vychladnutí na pokojovou teplotu se pak velikost zmenšuje na 104,05 nm.



Obrázek č.22: Vývoj velikosti domén v závislosti na teplotě

#### SAXS

Jak můžeme vidět na obrázku č.23, růst velikosti částic je jasně závislý na růstu teploty. Zásadnější zlom v rychlosti růstu částic lze pozorovat při teplotě 675 °C. Do této teploty se velikost částic mění jen velmi zvolna. Na počátku měření je pozorovaná velikost částic 94,06 nm a největší velikosti částice nabývají při teplotě 900 °C, a to 113,18 nm.

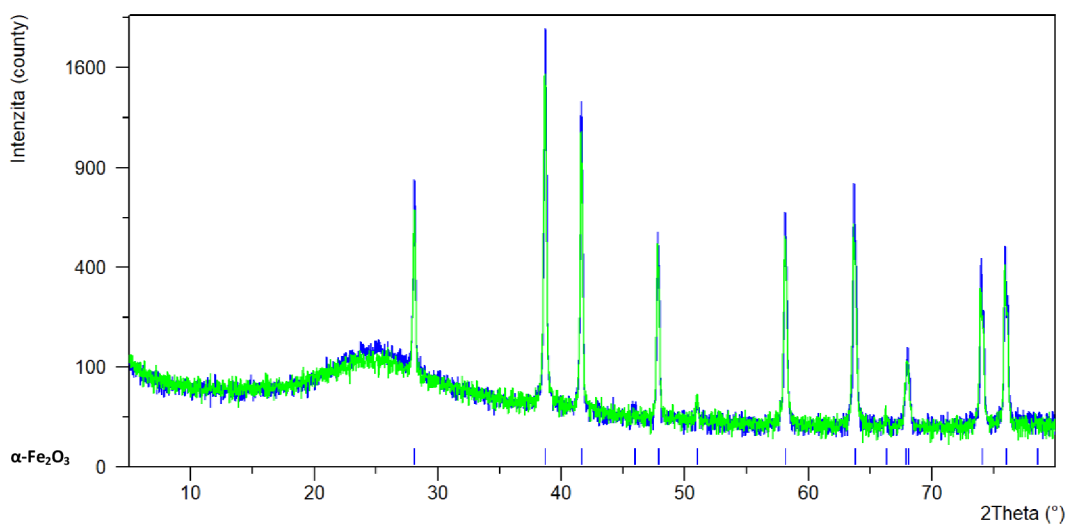


Obrázek č.23: Vývoj velikosti částic v závislosti na teplotě

### 3.1.3. Charakter výsledného materiálu

#### WAXS

Jak vidíme na obrázku č.24 píky se shodují pozicí, jedná se tedy stále o hematit, avšak intenzita píků vzorku po žihání (zeleně) je o něco menší. To může být způsobeno horší krystalinitou popřípadě částečným ohnutím kapiláry při žihání.

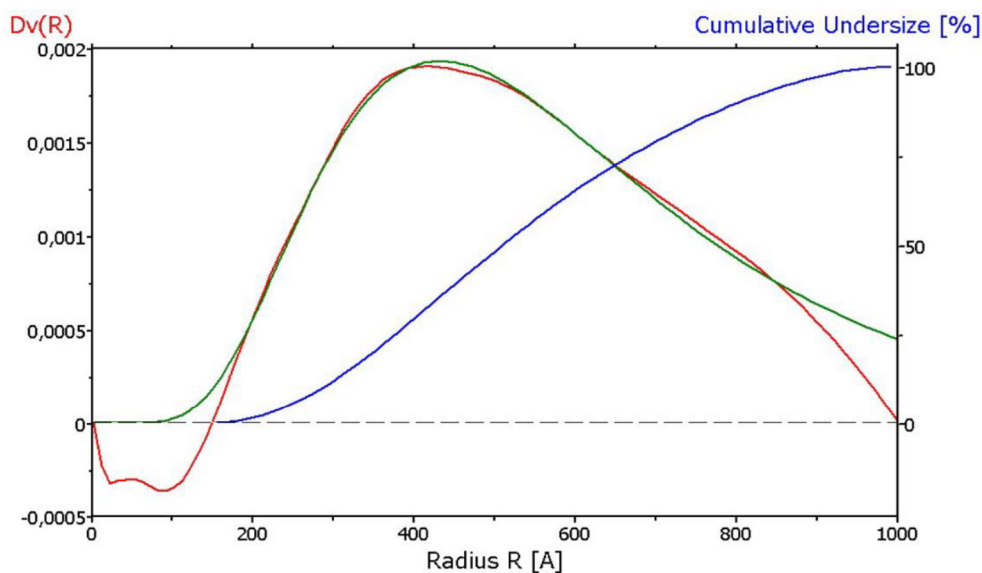


Obrázek č.24: Srovnání difraktogramů před a po žihání



## SAXS

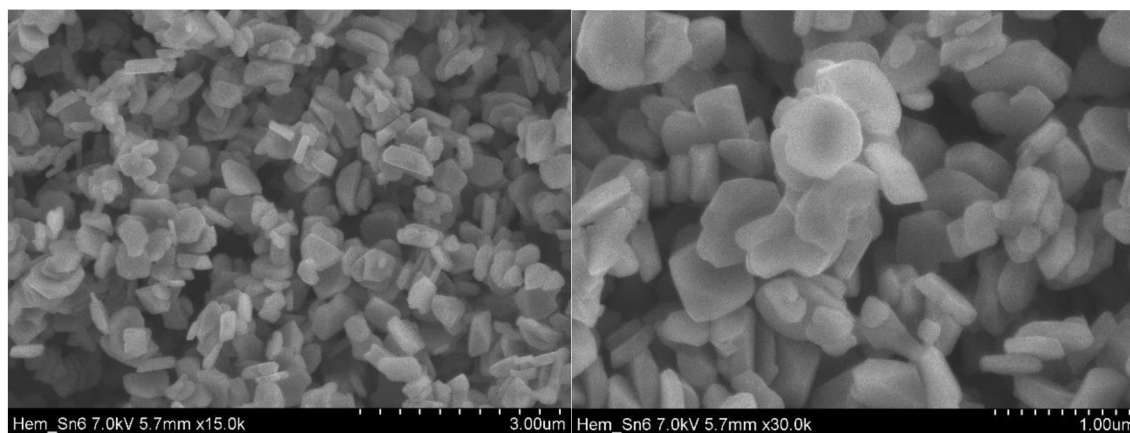
Z obrázku č.25, který zobrazuje velikostní distribuci částic na konci měření můžeme vidět, že konečná průměrná velikost částic byla 113,18 nm, což je mírně nad hranicí 100 nm, kdy je SAXS spolehlivý.



Obrázek č.25: Velikostní distribuce částic ve vzorku  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ze SAXS po žihání

## SEM

Na obrázku č.26 vlevo vidíme vzorek po žihání. Vidíme, že se vzorek skládá z velkého množství podobně velkých částic. Ale v detailu na obrázku č.26 vpravo vidíme, že vzorek obsahuje také menší částice. Tyto menší částice se velikostí pohybují těsně na hraně detekovatelnosti SAXS.



Obrázek č.26: Vzorek po žihání (vlevo) a vzorek po žihání v detailu (vpravo)

## Shrnutí

Jak TEM tak i SEM nám potvrzuje, že se ve vzorku vyskytují částice dvou velikostí. Jedny velmi výrazně nad hranicí 100 nm detekovatelnou pomocí SAXS, a druhé, které jsou těsně pod touto hranicí. Naměřená data pomocí SAXS tedy nejspíše udávají pravdivé údaje, avšak zcela zanedbávají výskyt velkých částic.

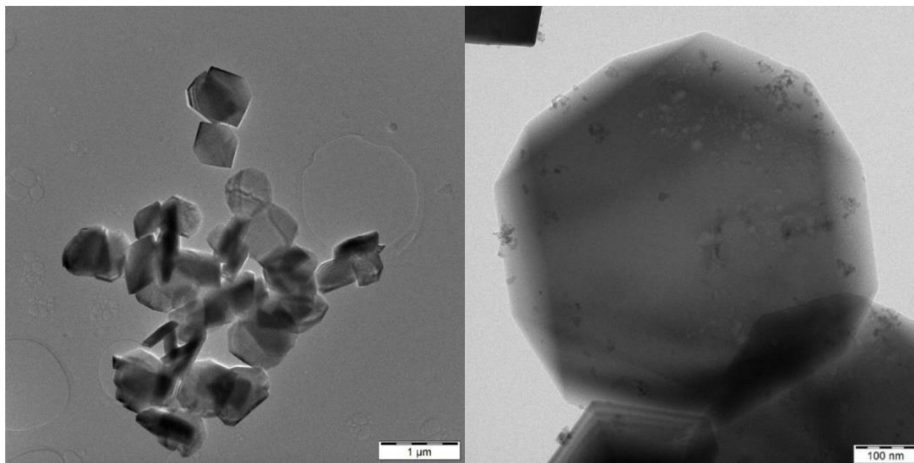
Pro tyto malé částice však můžeme pozorovat jejich růst, který začíná okolo teploty 650 °C. Růst není příliš velký a na konci byly částice o 19,12 nm větší než na začátku.

## 3.2. HEM-Sn1 (1% dopace cínem)

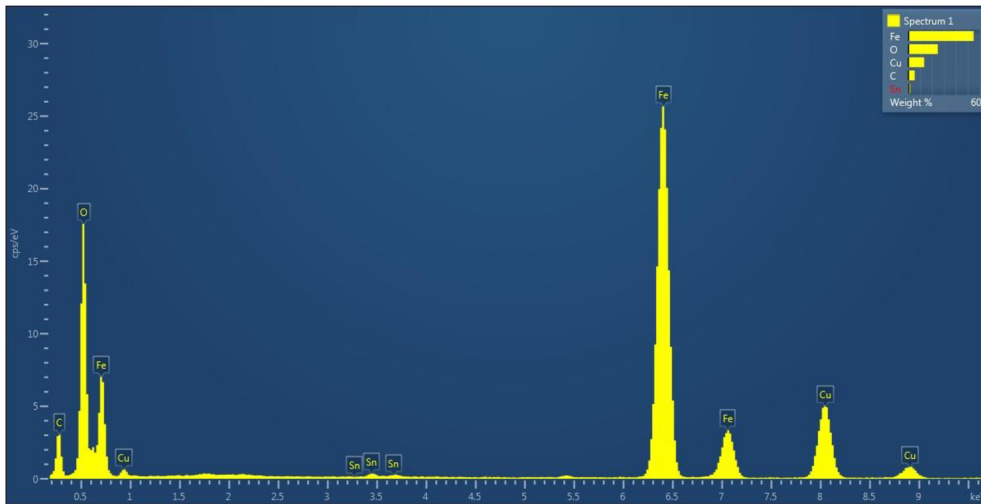
### 3.2.1. Charakter vstupního materiálu

#### TEM

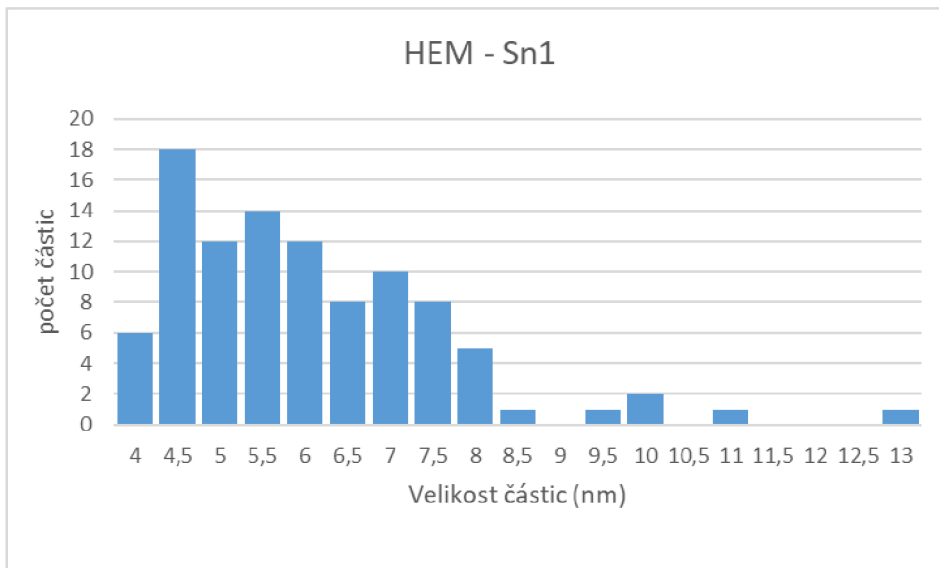
Na obrázku č.27 vidíme, že vzorek obsahuje částice o dvou velikostech. Velké částice se velikostně pohybují nad 200 nm a v měření SAXS se tedy neprojeví. Při analýze distribuce částic je tedy zhotovena pouze distribuce pro částice s velikostí pod 100 nm. Na obrázku č.29 vidíme, že malé částice se pohybují v rozměrech od 4 nm do 14 nm. Na obrázku č.28 je energiově disperzní spektrum, na kterém vidíme, že vzorek obsahuje velmi malé množství Sn, můžeme tedy usuzovat, že dopace nanočástic hematitu cínem se zdařila.



Obrázek č.27: Vzorek před žíháním (vlevo) a detail vzorku (vpravo)



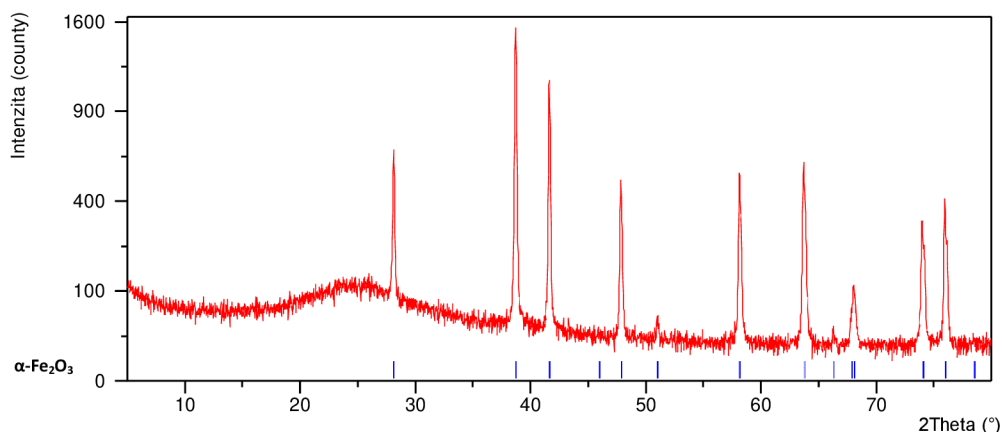
Obrázek č.28: Energiově disperzní spektrum vzorku HEM – Sn1



Obrázek č.29: Histogram velikostí částic

## WAXS

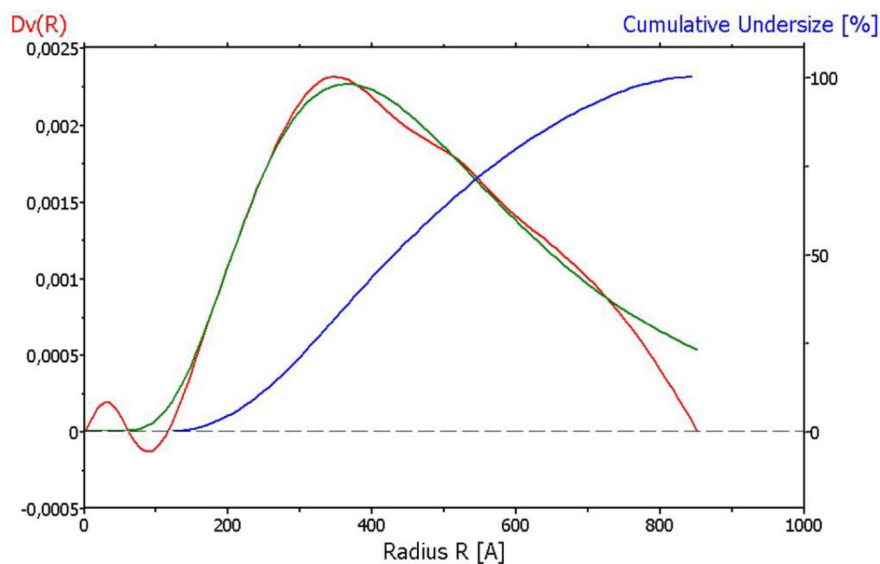
Jak vidíme na obrázku č.30, jedná se o dobře krystalický materiál. Podle referenční karty můžeme určit, že se jedná o čistý hematit. Vlevo opět vidíme široký pík, který ukazuje na přítomnost skla kapiláry.



Obrázek č.30: Difraktogram vzorku HEM – Sn1 na začátku měření

## SAXS

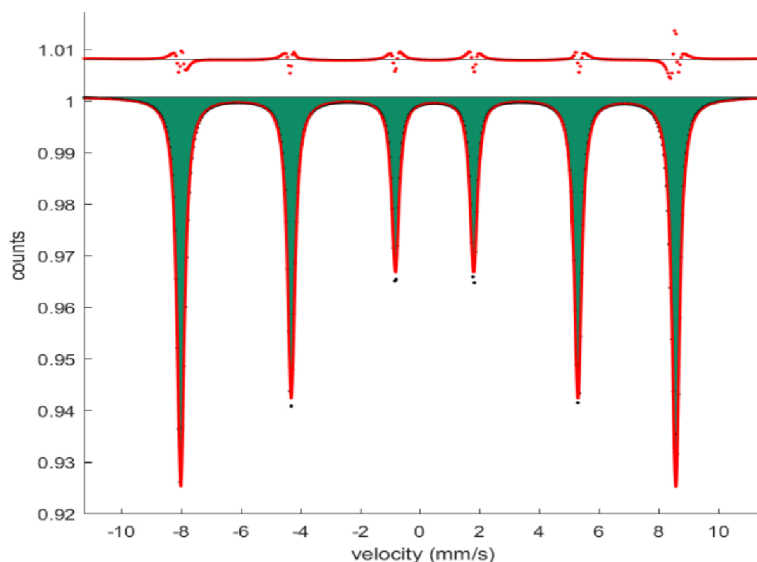
Vyhodnocením záznamu jsme získali velikostní distribuci počátečních velikostí částic, která byla v průměru 89,12 nm, jak můžeme vidět na obrázku č.31. Tedy velikost, která je detekovatelná pomocí SAXS. Jako u předchozího vzorku je i zde velká pravděpodobnost, že se v průběhu žíhání částice zvětší nad hranici 100 nm a výsledné záznamy ze SAXS tedy nebudou přesné.



Obrázek č.31: Velikostní distribuce částic ve vzorku HEM – Sn1 ze SAXS na začátku experimentu

## Mössbauerova spektroskopie

Na mössbauerovu spektru na obrázku č.32 vidíme sextet s isomerním posunem 0,212 mm/s, kvadrupólovým posunem -0,212 mm/s a hyperjemným polem 51,17 T. Tyto hyperjmené parametry jsou typické pro  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [49].

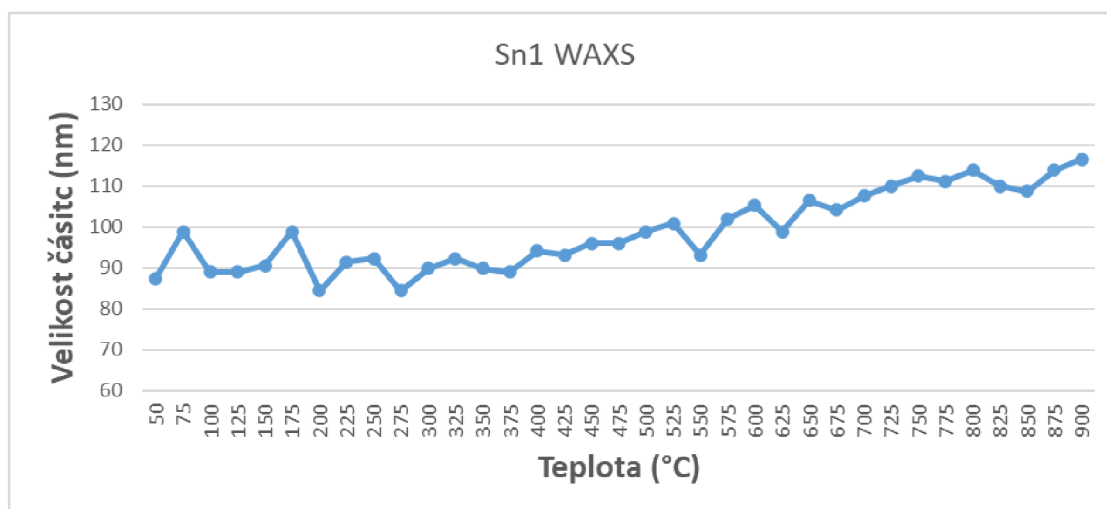


Obrázek č.32: Mössbauerovo spektrum vzorku HEM-Sn1

### 3.2.2. Charakter materiálu v průběhu žíhání

#### WAXS

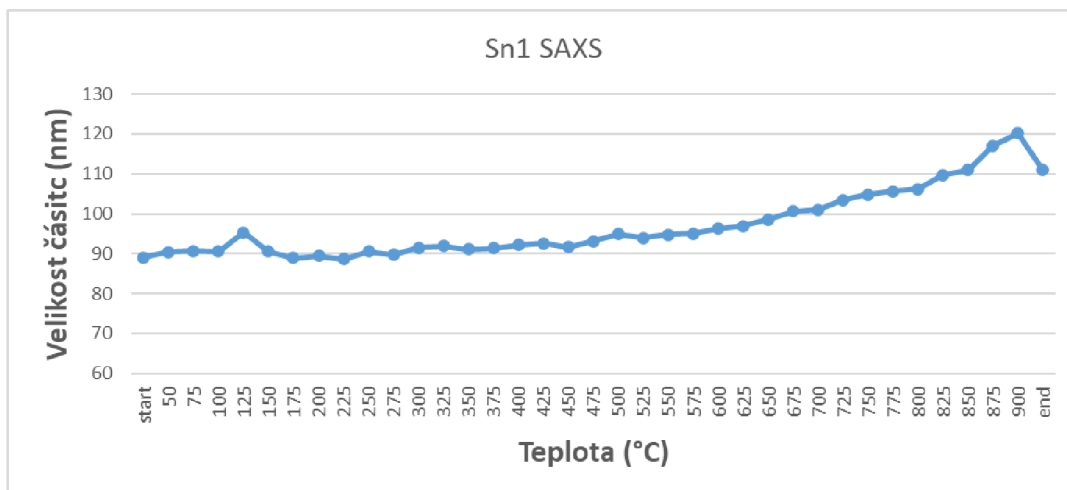
Jak vidíme na obrázku č.33 velikost domén se ze začátku velikostně pohybuje okolo 90 nm. Poté roste, a to až do velikosti 123,81 nm. Růst velikosti je rovnoměrný bez žádných větších změn v trendu.



Obrázek č.33: Vývoj velikosti domén v závislosti na teplotě

## SAXS

Jak můžeme vidět na grafu č.34, růst velikosti částic je opět mírný a rovnoměrný. Prudší změna velikosti nastává až na konci měření při schlédnutí vzorku. Na počátku měření byla pozorovaná velikost 89,12 nm a na konci měření po schlédnutí 112,88 nm. Částice se tedy velikostně pohybují okolo hranice 100 nm kde začíná být metoda SAXS nepřesná, avšak i přes tuto nepřesnost jasně vydíme, že velikost částic v závislosti na teplotě roste.

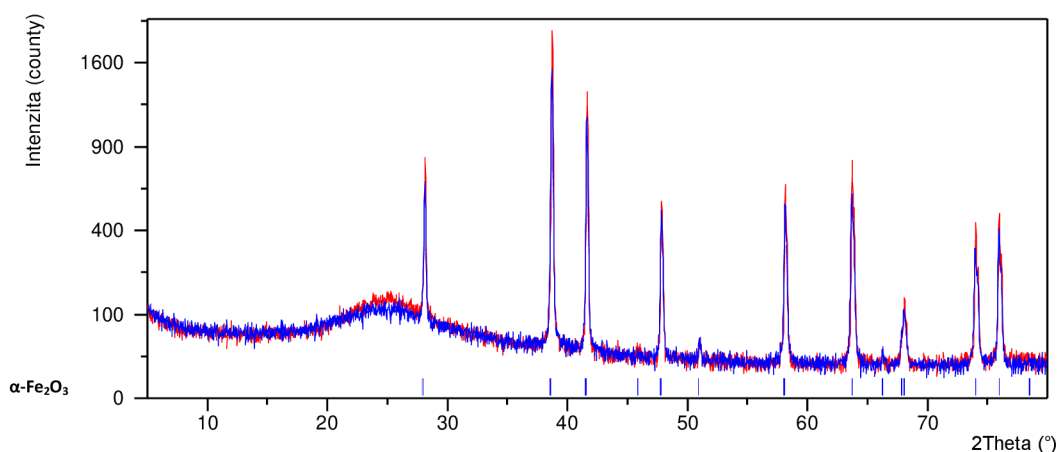


Obrázek č.34: Vývoj velikosti částic v závislosti na teplotě

### 3.2.3. Charakter výsledného materiálu

## WAXS

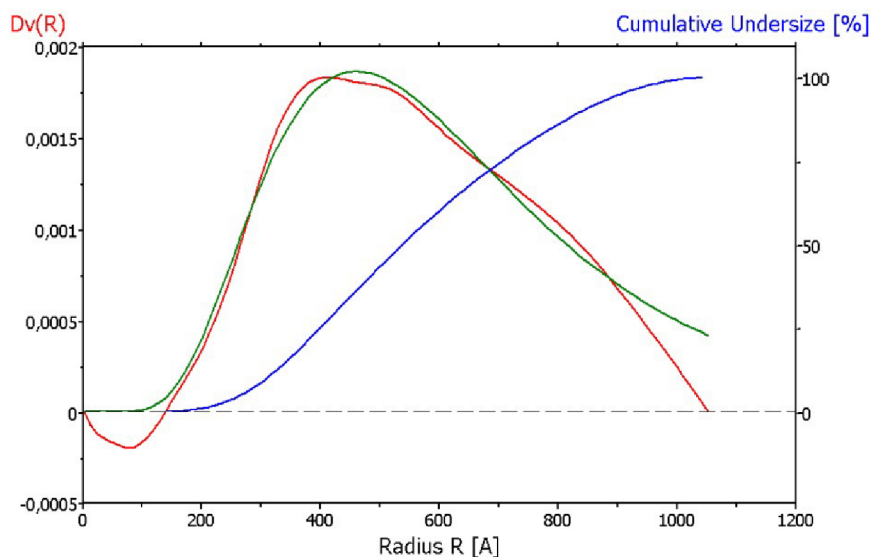
Jak vidíme na obrázku č.35 vzorek je po žíhání téměř totožný se vzorkem před žíháním. Rozdíl je pouze v intenzitě píků, kdy po žíhání (červeně) jsou všechny píky o něco intenzivnější. To ukazuje na lepší krystalinitu vorku. Ta je vzhledem k přezíhání a postupnému schlédnutí očekávaná.



Obrázek č.35: Vývoj velikosti částic v závislosti na teplotě

## SAXS

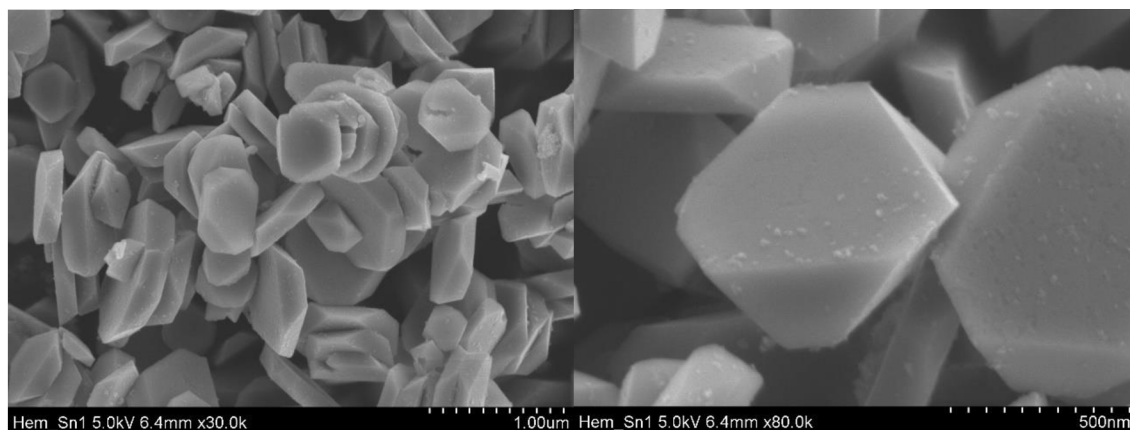
Z obrázku č.36, který zobrazuje velikostní distribuci částic na konci měření můžeme vidět, že konečná průměrná velikost částic byla 112,88 nm, což je mírně nad hranicí 100 nm, kdy je SAXS spolehlivý.



Obrázek č.36: Srovnání záznamů měření z SAXS na začátku (modře) a na konci (červeně) experimentu

## SEM

Při velikosti částic nad 100 nm se nedá na metodu SAXS zcela spolehnout. Ověřili jsme tedy velikost částic i pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Z detailu na obrázku č.37 (vpravo) je patrné, že reálné částice jsou mnohem větší než je velikost 100 nm, a v měření SAXS by se tedy projevit neměly. Avšak na povrchu těchto částic lze vidět menší útvary, které už detekovatelné pomocí SAXS jsou.



Obrázek č.37: Vzorek po žíhání (vlevo) a vzorek po žíhání v detailu (vpravo)



## Shrnutí

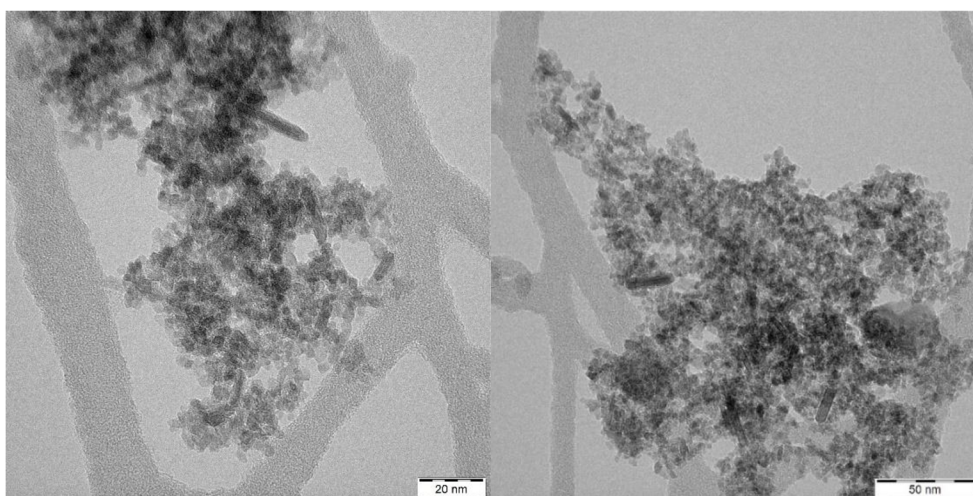
Na začátku nám měření pomocí TEM ukázalo, že ve vzorku se vyskytují částice dvou velikostí. Velké částice s velikostí dalece převyšující 100 nm a malé částice, které se velikostně pohybují v jednotkách od 4 nm do 14 nm. V průběhu měření nám však metoda SAXS ukázala, že velikost částic na začátku měření je 89,12 nm a v průběhu žíhání tato velikost roste až na 112,88 nm. Po žíhání jsme vzorek měřili pomocí SEM, která ukázala, že vzorek stále obsahuje částice dvou velikostí, tak jako na počátku. Jelikož metoda SAXS ukazuje pouze průměrnou velikost všech částic ve vzorku, je tedy možné, že výsledky této metody jsou značně zkresleny přítomností částic dvou velmi rozdílných velikostí.

### 3.3. Hem-Sn2 (3% dopace cínem)

#### 3.3.1. Charakter vstupního materiálu

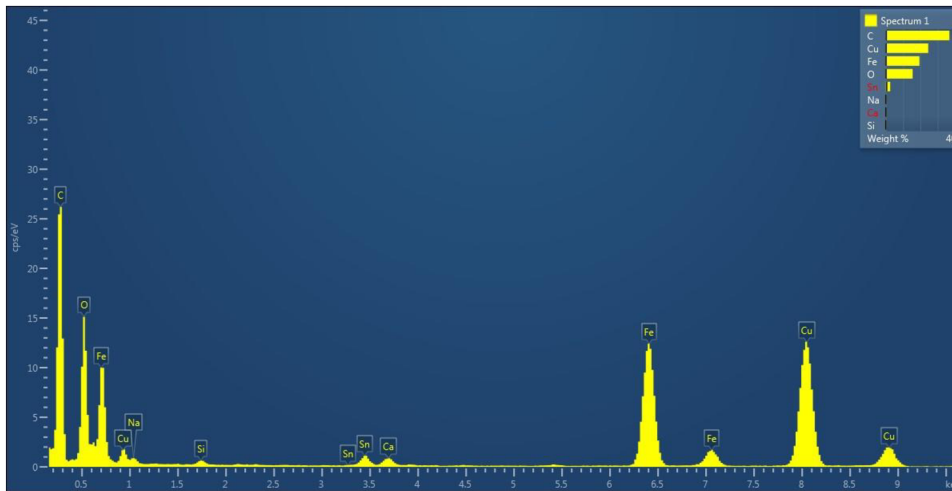
##### TEM

Na obrázku č.38 vidíme, že vzorek obsahuje částice dvou rozdílných tvarů, velmi malé oktaedrické částice a také malé množství tyčinek různých délek i šířek. Při následném vyhodnocení distribuce částic jsou však tyčinky zanedbány, z důvodu zanedbatelného zastoupení ve vzorku. Na histogramu (obrázek č.40) pak vidíme, že nejčastěji jsou zastoupeny částice s průměrem okolo 3,2 nm. Na energiově disperzním spektru (obrázek č.39) pak můžeme pozorovat mírné zvýšení intenzity Sn oproti vzorku HEM – Sn1. To ukazuje na vyšší míru dopace cínem.

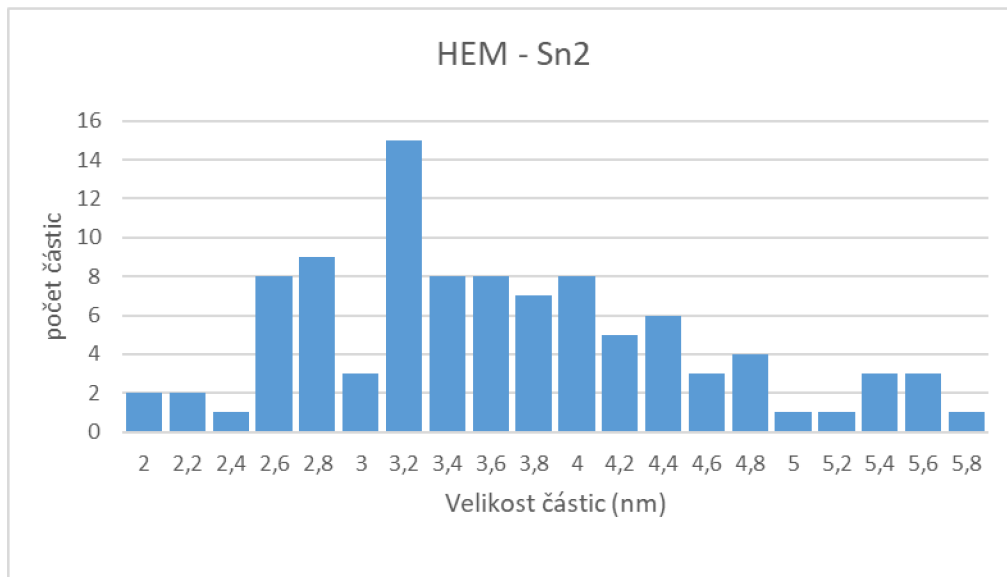


Obrázek č.38: Vzorek před žíháním (velvo), detail s tyčinkami (vpravo)





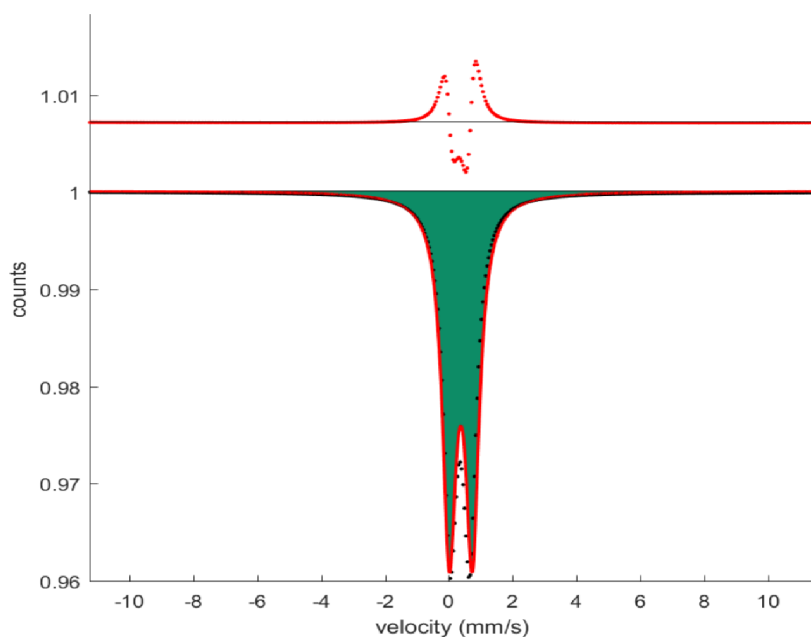
Obrázek č.39: Energově disperzní spektrum vzorku HEM – Sn2



Obrázek č.40: Histogram velikostí částic

### Mössbauerova spektroskopie

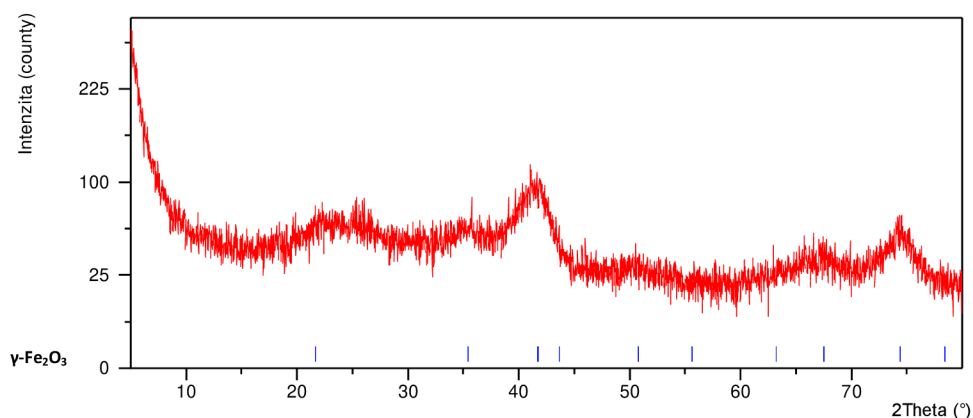
Na mössbauerovu spektru na obrázku č.41 vidíme dublet s isomerním posunem 0,373 mm/s a kvadrupólovým štěpením 0,723 mm/s. Tyto hyperjemné parametry svými hodnotami odpovídají železu  $Fe^{3+}$  v oktaedrické koordinaci. Mohlo by se tedy jednat o velmi malé částice hematitu či maghemitu, což je v souladu s pozorováním z TEM.



Obrázek č.41: Mössbauerovo spektrum vzorku HEM Sn-2

## WAXS

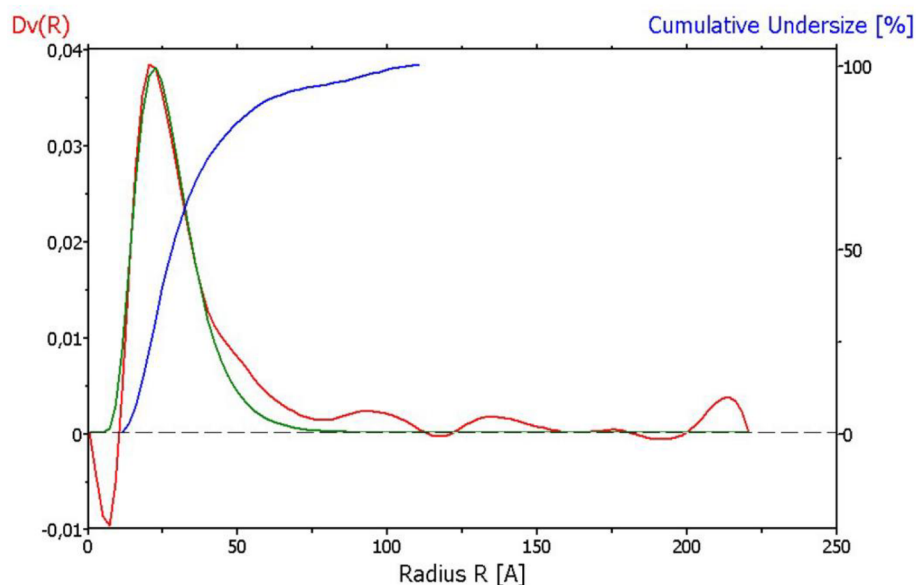
Jak vidíme na obrázku č.42, difraktogram je značně zašuměný. To je způsobeno nízkou intenzitou detekovaného záření. Díky tomu je zašumění podstatně výraznější. Zároveň lze ihned vidět, že se jedná o špatně krystalický materiál, protože píky jsou velmi široké a nevýrazné. Podle referenční karty číslo 01-078-6916 lze pak určit, že zkoumaný vzorek je maghemit. Tato karta bude použita i pro další vzorky obsahující maghemit. Důvodem pro výskyt maghemitu by mohlo být ovlivnění syntézy nanočástic přidáním cínu. Tuto teorii se však u následujících vzorků nepodařilo potvrdit.



Obrázek č.42: Difraktogram vstupního materiálu Hem-Sn2

## SAXS

Z obrázku č.43, který zobrazuje velikostní distribuci částic na začátku měření můžeme vidět, že všechny částice ve vzorku mají velmi podobné velikosti. Průměrná velikost částic je na začátku měření je 6,98 nm.

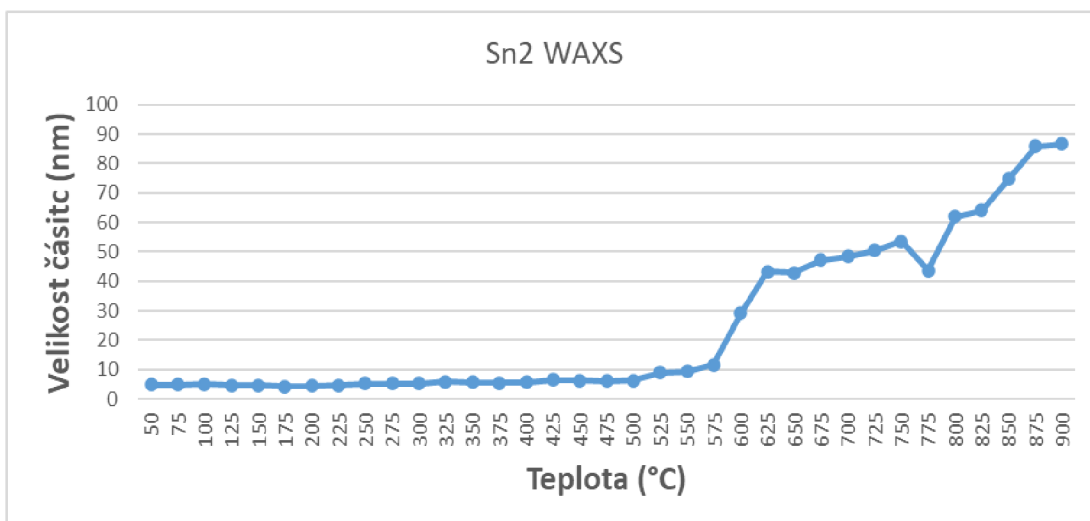


Obrázek č.43: Velikostní distribuce částic ve vzorku HEM – Sn2 ze SAXS na začátku experimentu

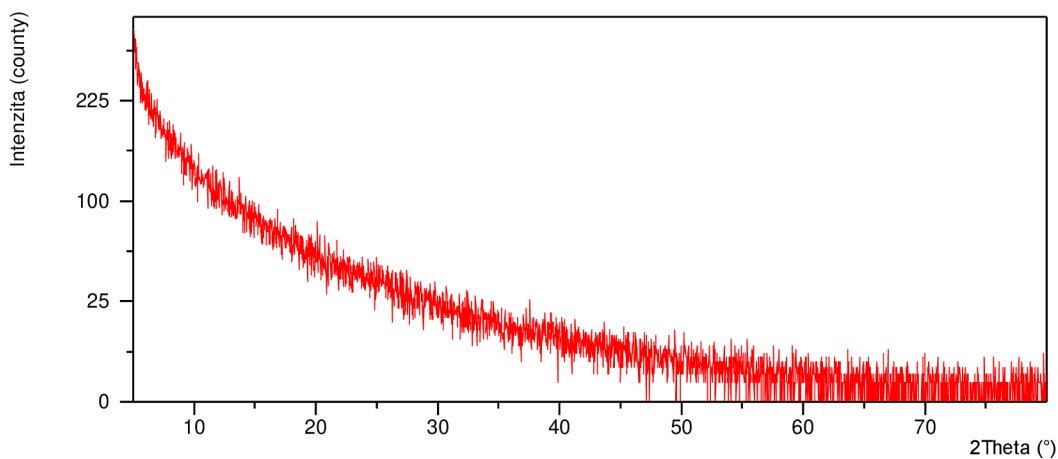
### 3.3.2. Charakter materiálu v průběhu žíhání

#### WAXS

Na obrázku č.44 vidíme průběžné měření velikosti domén vzorku při zahřívání. Jak vidíme, zásadní změna velikosti se odehrává až při teplotě 575 °C, kde se částice skokově zvětšily. Poté se částice zvětšovaly mírnějším tempem až do teploty 900 °C. Konečné měření se bohužel nezdařilo, protože se při schlédnutí ohnula kapilára se vzorkem. Záření tedy vůbec neprocházelo vzorkem a neměli jsme tedy žádná data k vyhodnocení (obrázek č.45).



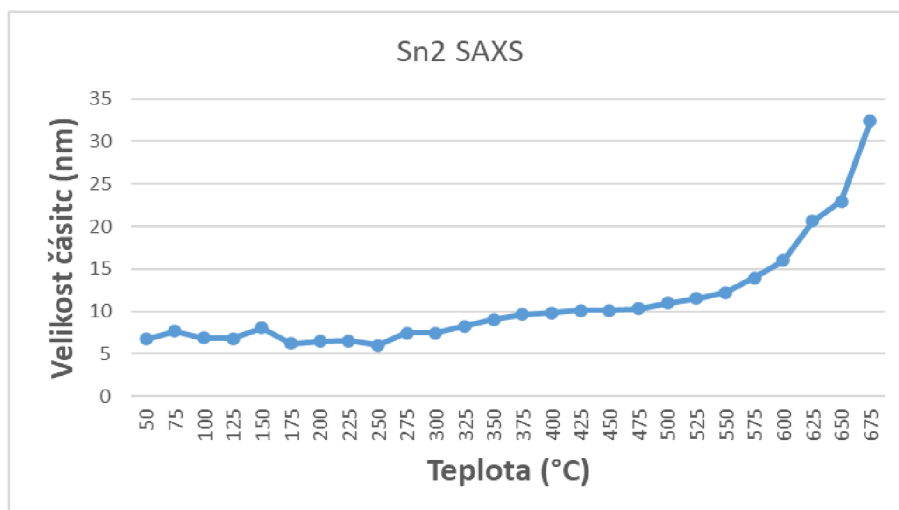
Obrázek č.44: Vývoj velikosti domén vzorku HEM-Sn2 v závislosti na teplotě



Obrázek č.45: Naměřený difraktogram po schládnutí vzorku

## SAXS

Jak vidíme na grafu č.46, velikost se ze začátku mění velmi zvolna až do teploty kolem 550 °C. Za celou tuto dobu se velikost změní ze 7 nm na 12 nm. Poté nastává zlom a částice začínají růst podstatně rychleji. Při teplotě 575 °C mají částice velikost 13,92 nm a při teplotě 675 °C je tato velikost již 32,38 nm. Při teplotě vyšší než 675°C již data nelze vyhodnotit z důvodu příliš velkého šumu.

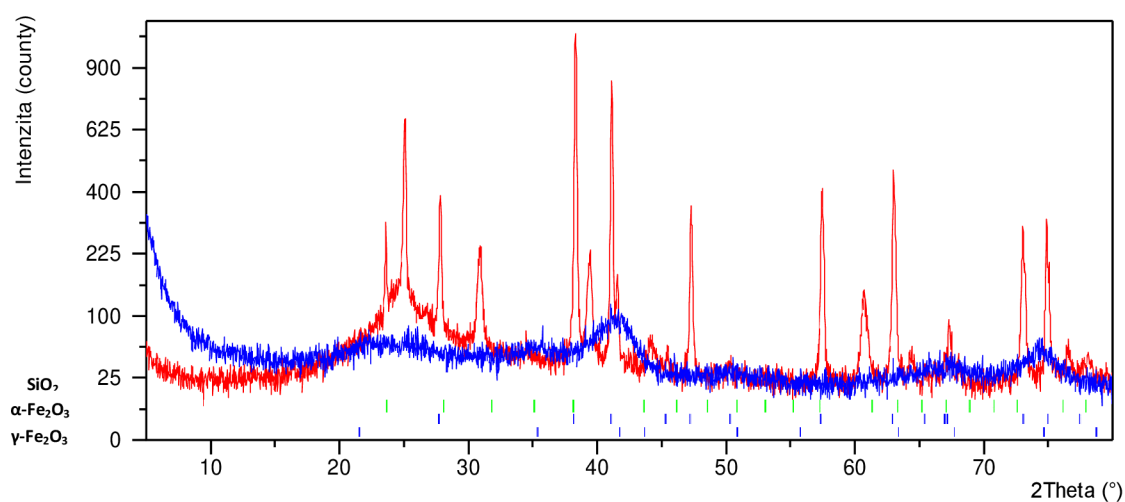


Obrázek č.46: Vývoj velikosti částic v závislosti na teplotě

### 3.3.3. Charakter výsledného materiálu

#### WAXS

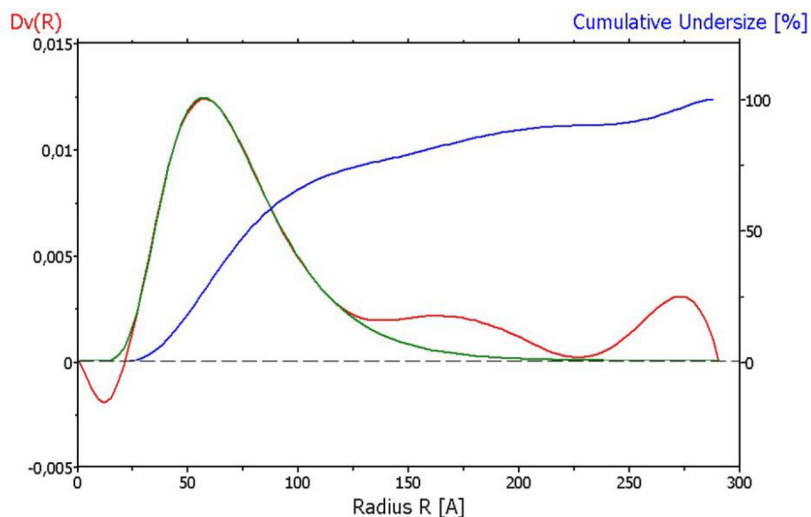
Na obrázku č.47 vidíme srovnání vzorku před (modře) a po (červeně) žíhání. Jak vidíme, přezháním vzorku se značně zlepšila krystalinita. Také lze pozorovat částečné překrystalizování původního maghemitu na hematit, což je při takto vysokých teplotách běžné. Můžeme však také vidět píky cristobalitu, což je fáze  $\text{SiO}_2$  (karta číslo 01-089-3607). Ten zde vznikl díky vadné kapiláře, která v důsledku vysokých teplot překrystalizovala. Výsledný vzorek po přezhánění je tedy směs relativně dobře krystalického maghemitu, hematitu a cristobalitu.



Obrázek č.47: Srovnání difraktogramů před a po žíhání

## SAXS

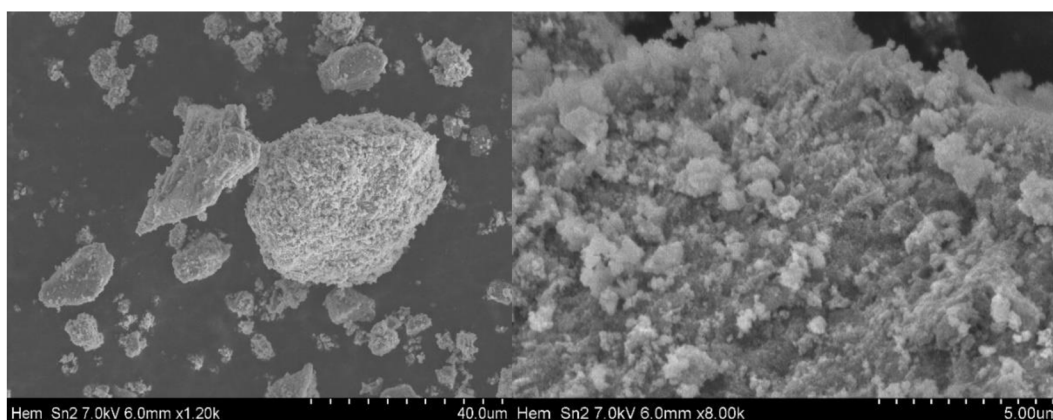
Obrázek č.48 zobrazuje velikostní distribuci částic při teplotě 675°C. Při vyšších teplotách mají totiž záznamy ze SAXS natolik vysoký šum, že je nelze vyhodnotit. Průměrná velikost částic při teplotě 675°C byla 32,38 nm.



Obrázek č.48: Velikostní distribuce částic ve vzorku HEM – Sn2 ze SAXS při teplotě 675°C

## SEM

Na obrázku č.49 vidíme vzorek po žíhání (vlevo) a vzorek v detailu (vpravo). Jak vidíme vzorek obsahuje velké agregáty, které jsou však tvořeny menšími částicemi. Tyto částice metoda SAXS zaznamenala, avšak při teplotě vyšší než 675°C se výrazně zvyšuje šum záznamu a měření SAXS z tohoto důvodu nelze vyhodnotit.



Obrázek č.49: Vzorek po žíhání (vlevo) a vzorek po žíhání v detailu (vpravo)

## **Shrnutí**

Vzorkem v tomto případě nebyl hematit ale maghemit. Důvodem pro výskyt maghemitu by mohlo být ovlivnění syntézy nanočástic přidáním cínu. U dalších vzorků byl však výsledkem syntézy opět hematit. Tuto teorii se tak nepodařilo ověřit.

Srovnáním počátečních hodnot z TEM a SAXS zjistíme, že se metody liší pouze o necelé 4 nm. Tyto odlišnosti mohou být způsobeny výskytem již dříve zmíněných tyčinek, které do dat ze SAXS mohou zavádět chybu. Výsledná data jsou totiž průměnou velikostí všech částic ve vzorku.

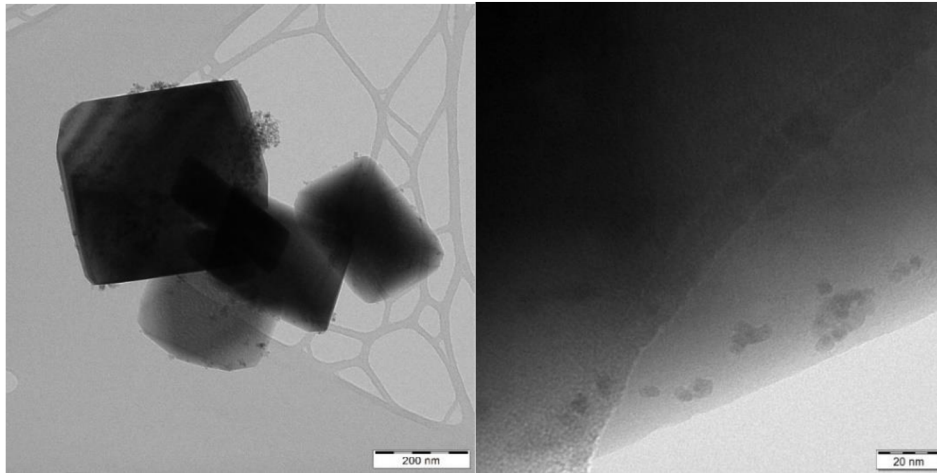
Jak vidíme na obrázku č.49 ze SEM, vzorek obsahuje velké agregáty, které jsou však tvořeny menšími částicemi. Tyto částice metoda SAXS zaznamená. Kvůli zašumělosti záznamů z SAXS nad teplotu 675 °C však tuto skutečnost nemůžeme potvrdit. Do této teploty však SAXS udává velikosti částic srovnatelné jak s metodou WAXS tak s velikostí částic naměřenou pomocí TEM.

### **3.4. HEM-Sn3 (5% dopace cínem)**

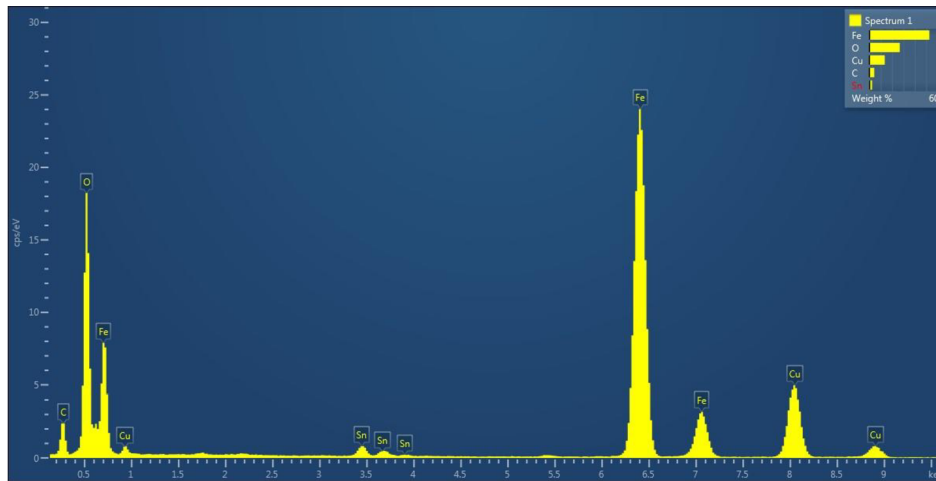
#### **3.4.1. Charakter vstupního materiálu**

##### **TEM**

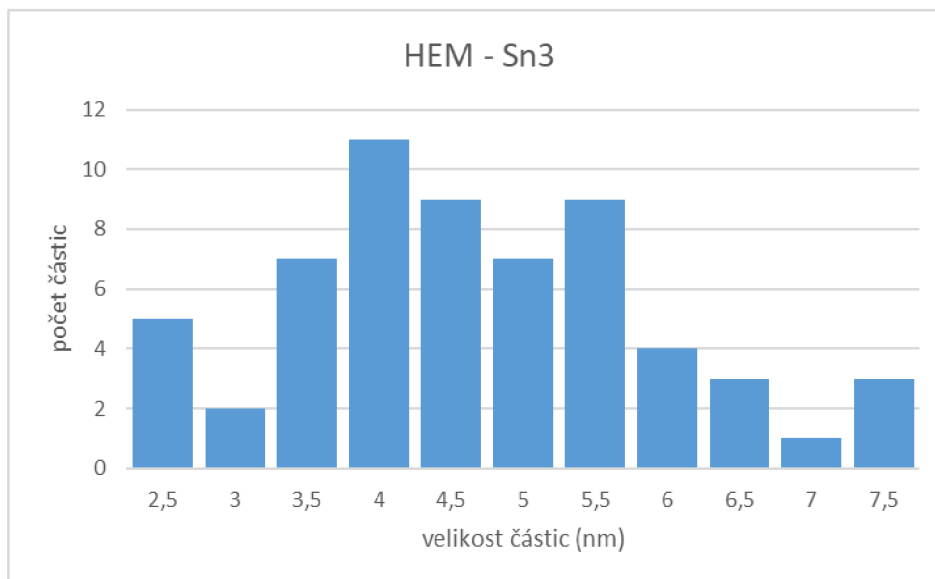
Podle obrázku č.50 obsahuje vzorek částice, které mají velikosti v řádu stovek nanometrů (vlevo), avšak v detailu (vpravo) vidíme, že se na těchto velkých částicích vyskytují i velmi malé částice, které mají tendenci se shlukovat. Jak vidíme na obrázku č.52 tyto malé částice mají velikosti v řádu jednotek nanometrů, přičemž nejčastější velikosti jsou mezi 3 a 6 nm. Na energiově disperzním spektru (obrázek č.51) pak můžeme opět pozorovat mírné zvýšení intenzity spektrální čáry Sn oproti vzorku HEM – Sn2 ukazující na vyšší obsah cínu.



Obrázek č.50: Vzorek před žíháním (vlevo) a detail vzorku (vpravo)



Obrázek č.51: Energiově disperzní spektrum vzorku HEM – Sn3

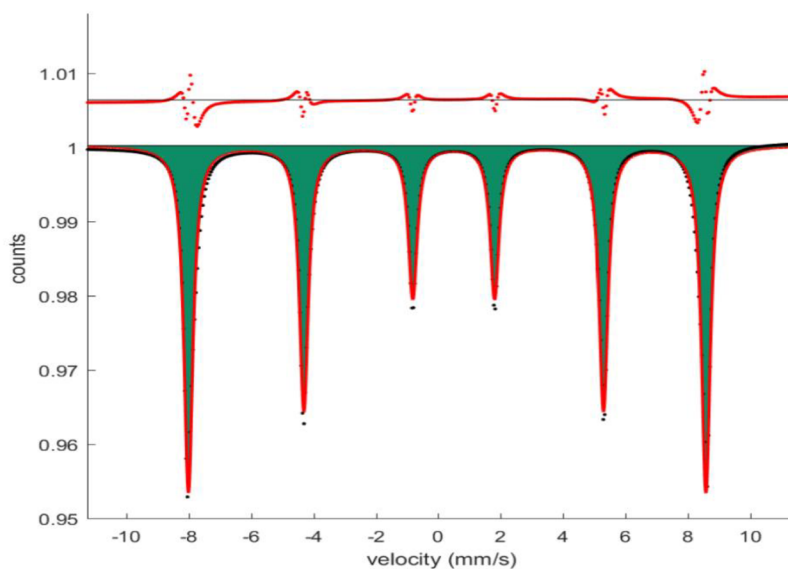


Obrázek č.52: Histogram velikosti částic



## Mössbauerova spektroskopie

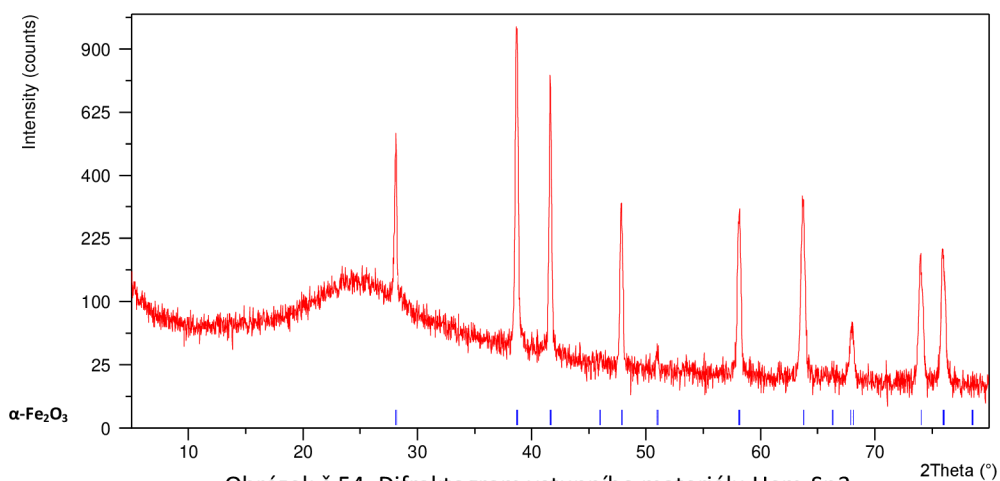
Na Mössbauerovu spektru na obrázku č.53 vidíme sextet s isomerním posunem 0,387 mm/s, kvadrupólovým posunem -0,209 mm/s a hyperjemným polem 51,71 T. Tyto hyperjmené parametry jsou typické pro  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [49].



Obrázek č.53: Mössbauerovo spektrum vzorku HEM Sn-3

## WAXS

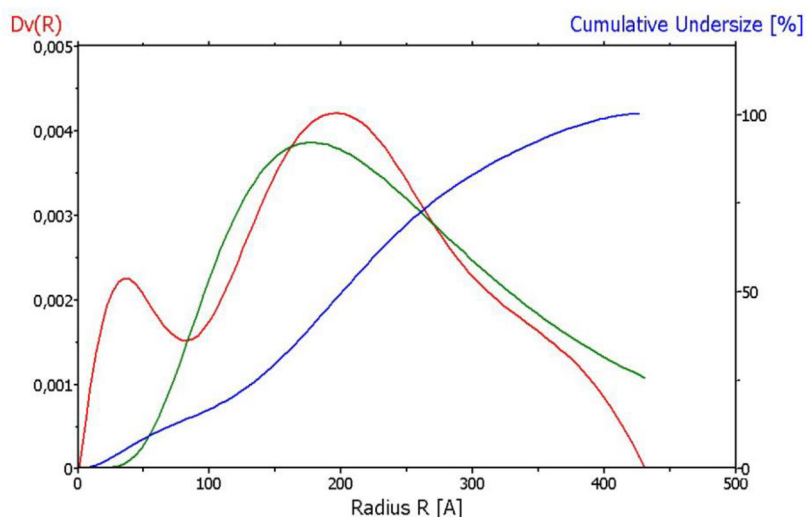
Na obrázku č.54 můžeme podle referenční karty vidět, že se jedná o dobře krystalický hematit. Vlevo opět vidíme široký pík, který ukazuje na přítomnost skla kapiláry.



Obrázek č.54: Difraktogram vstupního materiálu Hem-Sn3

## SAXS

Vyhodnocením záznamu jsme získali velikostní distribuci počátečních velikostí částic (obrázek č.55), která byla v průměru 40,22 nm. Avšak tato hodnota není zcela přesná v důsledku nepřesné fitace, což je způsobeno nekvalitním záznamem ze SAXS.

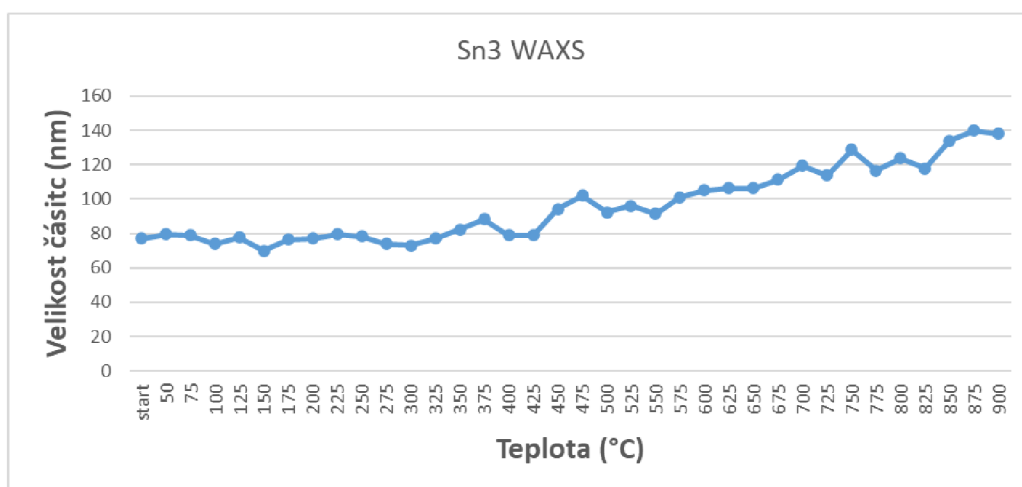


Obrázek č.55: Velikostní distribuce částic ve vzorku HEM – Sn3 ze SAXS na začátku experimentu

### 3.4.2. Charakter materiálu během žíhání

## WAXS

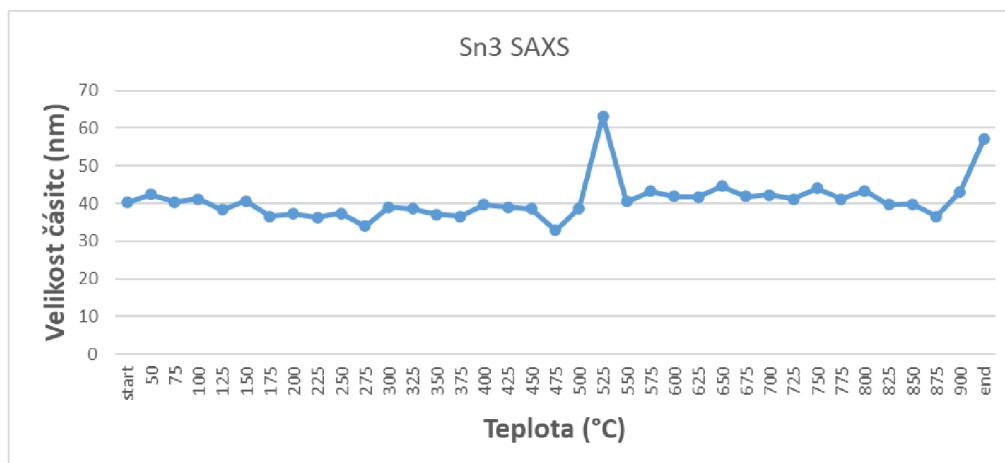
Na obrázku č.56 pak vidíme postupné zvětšování velikosti koherentních domén v závislosti na teplotě. V tomto případě nevidíme žádnou zřetelnou změnu rychlosti růstu domén. Na začátku se velikost domén pohybuje okolo 80 nm a poté se stálým tempem zvětšují až na velikost 138 nm při teplotě 900 °C.



Obrázek č.56: Vývoj velikosti domén v závislosti na teplotě

## SAXS

Podle SAXS se velikost částic v průběhu zahřívání téměř nemění jak vidíme na grafu č.57. Jedinou výjimkou je hodnota při teplotě 550 °C, kde vidíme výrazné vychýlení. I po opakovaném vyhodnocení záznamu jsme však dostali stejnou hodnotu. Toto vychýlení je tedy nejspíše způsobeno nekvalitním záznamem ze SAXS při této teplotě. Výraznější růst částic, který lze považovat za reálný je až při teplotě 900 °C.

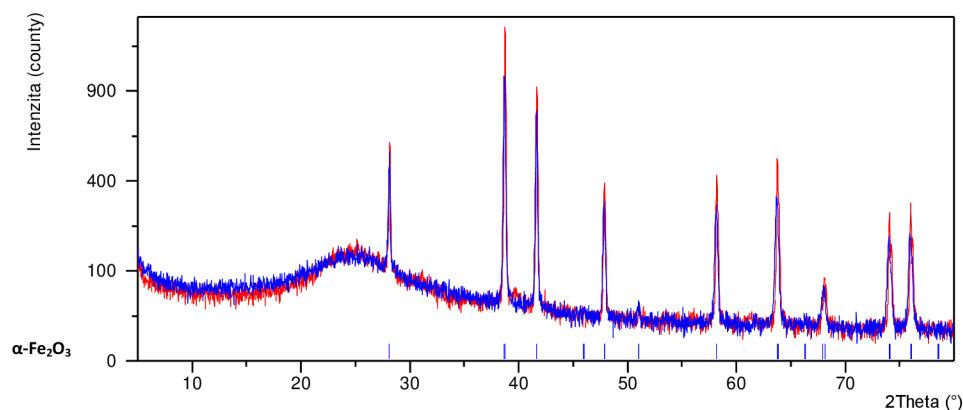


Obrázek č.57: Vývoj velikosti částic v závislosti na teplotě

### 3.4.3. Charakter výsledného materiálu

## WAXS

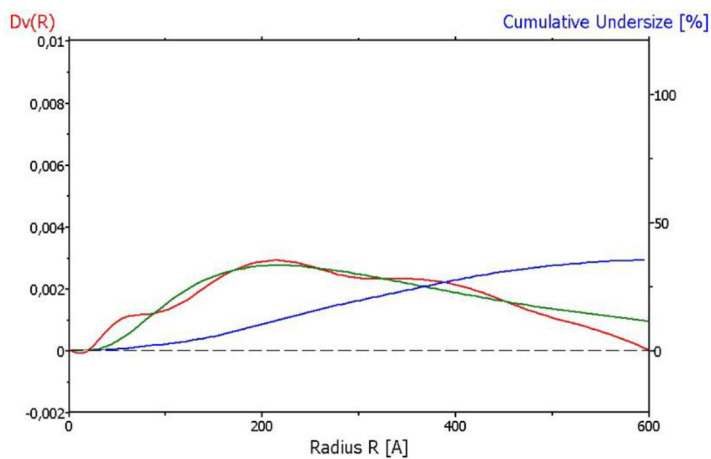
Jak vidíme na obrázku č.58, nedošlo téměř k žádné přeměně vzorku v důsledku žíhání. Jediný rozdíl, který lze pozorovat, je v intenzitě píků. Píky jsou intenzivnější na konci měření (červeně) než na začátku měření (modrá), takže lze předpokládat lepší krystalinitu vzorku.



Obrázek č.58: Srovnání difraktogramů z měření WAXS na začátku (modře) a na konci experimentu (červeně)

## SAXS

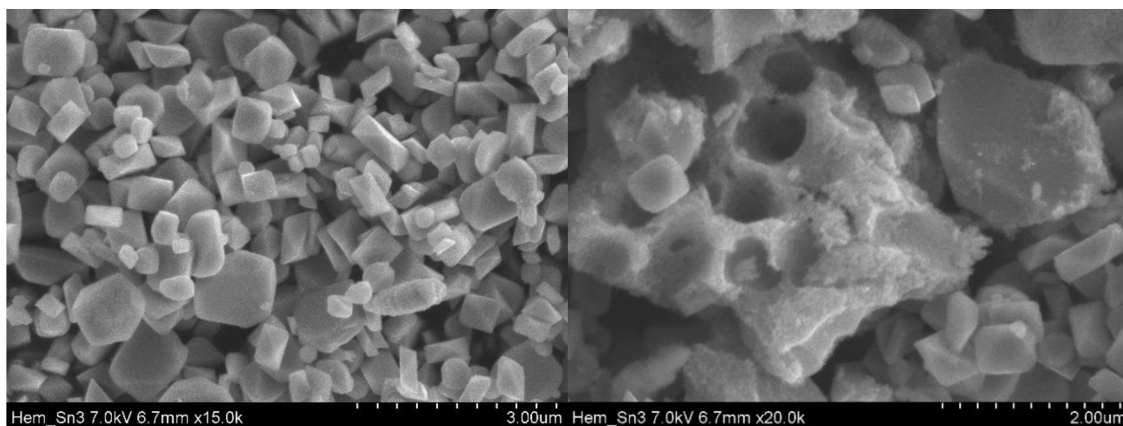
Vyhodnocením záznamu jsme získali velikostní distribuci částic na konci experimentu (obrázek č.59). Vidíme, že distribuce je velmi široká. Průměrná velikost částic byla vyhodnocena na 57,08 nm.



Obrázek č.59: Velikostní distribuce částic ve vzorku HEM – Sn3 ze SAXS na konci experimentu

## SEM

Na obrázku č.60 vidíme vzorek po žihání. Vidíme, že se vzorek skládá z velkého množství oktaedrických částic různých velikostí. Všechny tyto částice jsou daleko větší než 100 nm. Metoda SAXS by je tedy neměla zachytit.



Obrázek č.60: Vzorek po žihání (vlevo) a vzorek po žihání v detailu (vpravo)

## Shrnutí:

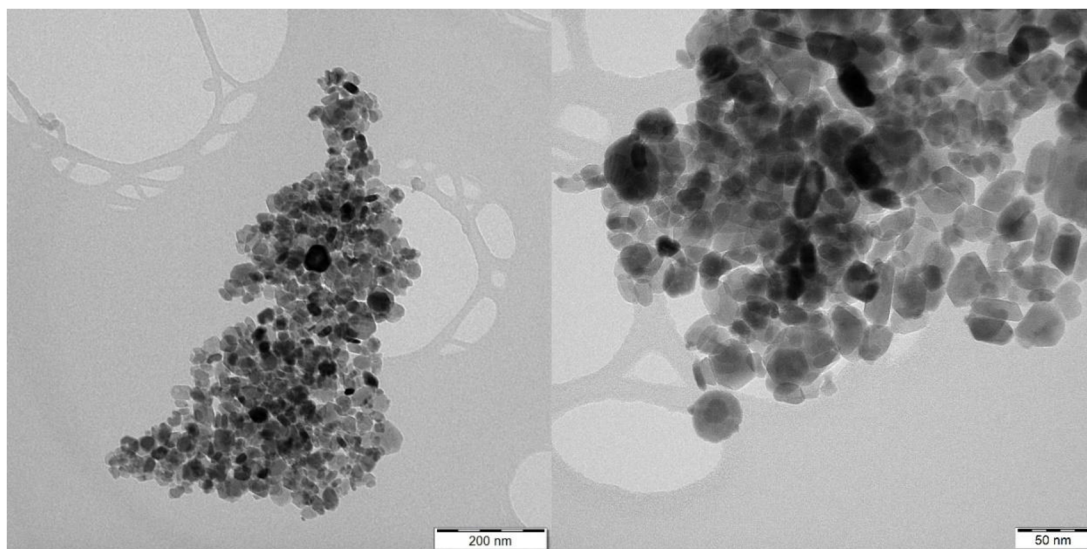
Na počátku jsme pomocí TEM naměřili velké částice, příliš velké na pozorování pomocí SAXS. Avšak na povrchu těchto částic byly částice s velikostí mezi 3 nm a 6 nm. Tyto částice spadají do rozměrů, které SAXS dokáže detekovat. Avšak SAXS nám jako počáteční velikost udává 40,22 nm. Jak vidíme na obrázku č.60 ze SEM, částice se velikostně pohybují daleko za hranicí 100 nm, a v měření SAXS by se tedy neměly projevit. Avšak SAXS jako konečnou velikost udává 57,08 nm. V tomto případě je tedy metoda SAXS zcela nespolehlivá a uvádí výsledky, které jsou zcela v rozporu s pozorováním pomocí SEM a TEM.

## 3.5. Hem–Sn4 (7% dopace cínem)

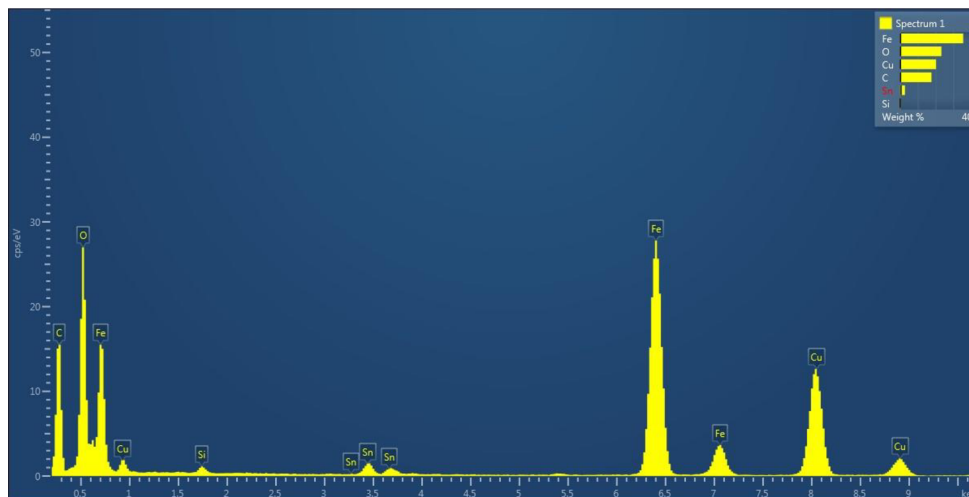
### 3.5.1. Charakter vstupního materiálu

#### TEM

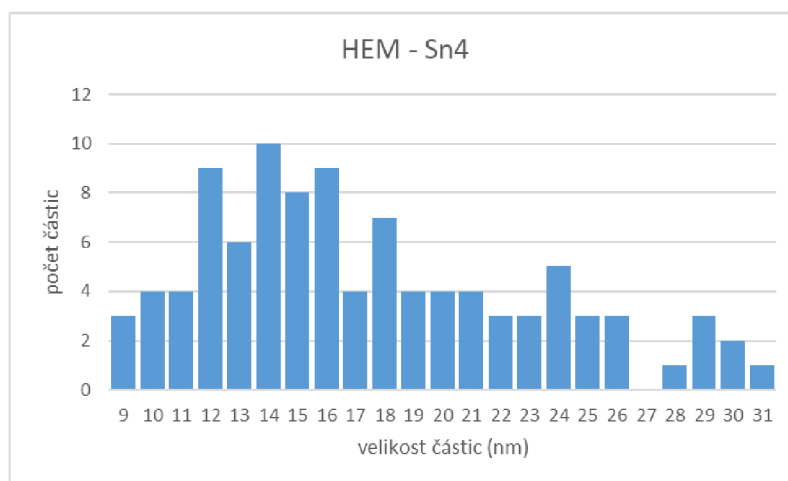
Na obrázku č.61 vidíme, že vzorek obsahuje částice oktaedrického i více kulovitěho tvaru, napravo pak vidíme částice v detailu. Vidíme, že tvary ani velikosti částic se od sebe příliš neliší. Na obrázku č.63 na histogramu velikostí částic vidíme, že se velikosti těchto částic pohybují v rozmezí od 9 nm až do 32 nm. Energiově disperzní spektrum na obrázku č.62 nám opět potvrzuje přítomnost cínu ve vzorku.



Obrázek č.61: Vzorek před žiháním (vlevo) a detail vzorku (vpravo)



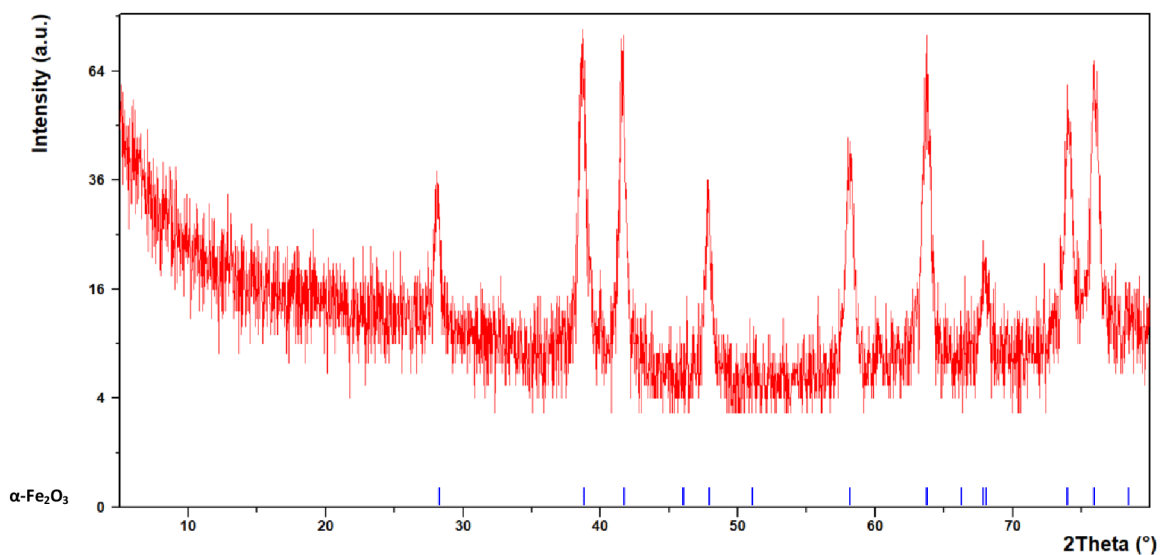
Obrázek č.62: Energiově disperzní spektrum vzorku HEM – Sn4



Obrázek č.63: Histogram velikosti částic

## WAXS

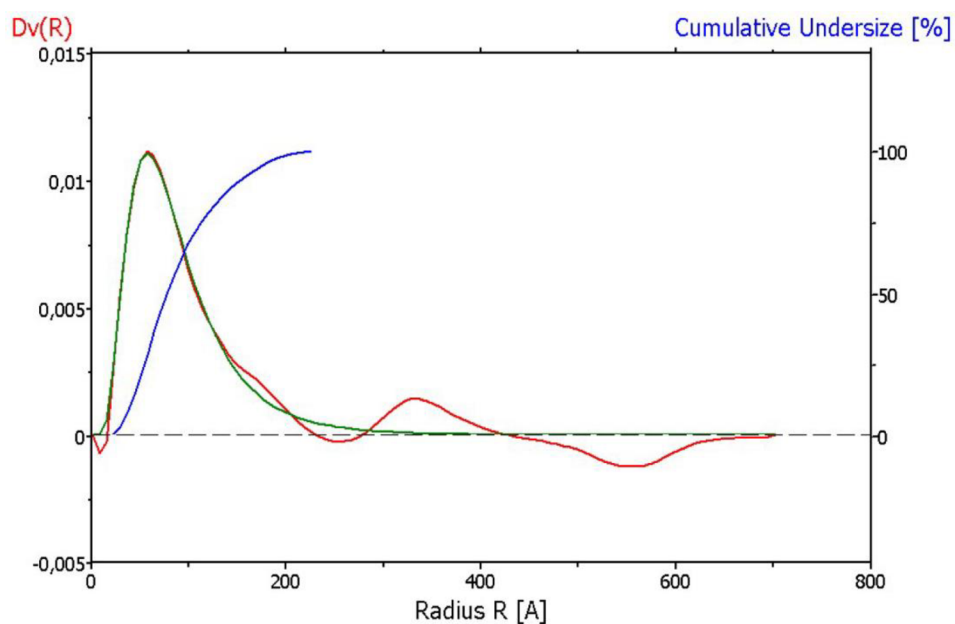
Na obrázku č.64 vidíme, že celkové naměřené hodnoty mají velmi malou intenzitu a v difraktogramu je tedy velmi výrazný šum. Pro pozorování píků a následné určení fáze vzorku pomocí referenční karty je to však dostačující. Podle polohy píků lze tedy usoudit, že se jedná o hematit.



Obrázek č.64: Difraktogram vstupního materiálu Hem-Sn4

### SAXS

Vyhodnocením záznamu jsme získali velikostní distribuci částic na začátku experimentu (obrázek č.65), která byla v průměru 17,26 nm. Také vidíme, že částice mají podle distribuce velmi podobné velikosti.

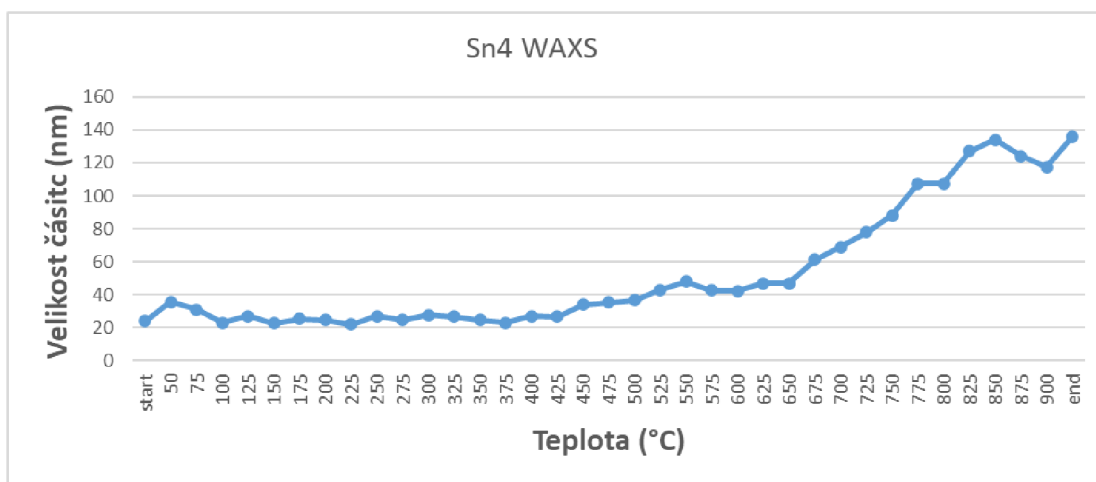


Obrázek č.65: Velikostní distribuce částic ve vzorku HEM – Sn4 ze SAXS na začátku experimentu

### 3.5.2. Charakter materiálu během žhání

#### WAXS

Na grafu č.66 vidíme průběžné měření velikosti domén vzorku při zahřívání. Pozvolný růst částic začíná při teplotě 425 °C. Avšak při teplotě 675 °C částice začínají růst rychleji. Dále se částice zvětšovaly až do teploty 850 °C. Zde nastává pokles, který je však s největší pravděpodobností způsoben chybou měření. Částice se zvětšují až do velikosti 136 nm.

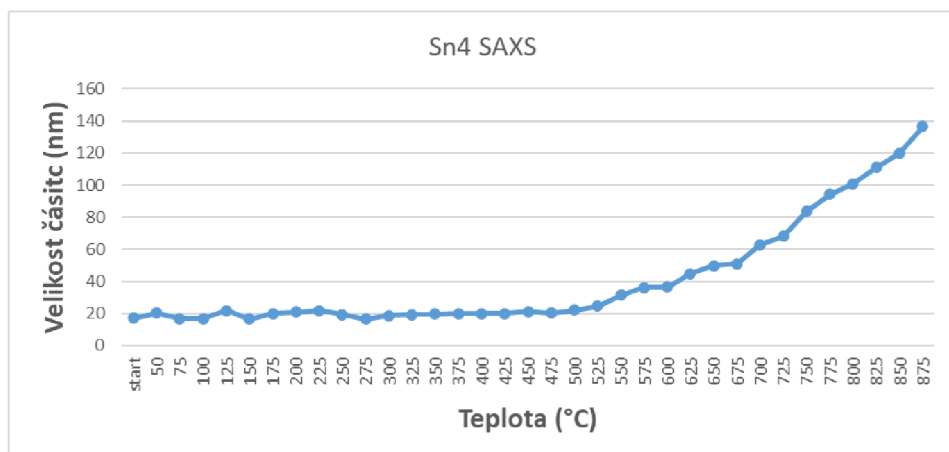


Obrázek č.66: Vývoj velikosti domén v závislosti na teplotě

#### SAXS

Na grafu č.67 vidíme, že velikost částic se začala měnit až okolo teploty 500 °C. Nad touto teplotou se částice začínají zvětšovat, a to s rostoucí rychlostí růstu. Při teplotě 800 °C velikost částic překročí hranici 100 nm a další výsledky jsou tedy nespolehlivé. Výsledky při teplotách 900 °C a konečné měření po vychladnutí jsou pak natolik zkreslená, že je nelze vyhodnotit vůbec. Proto graf vývoje velikosti částic končí při teplotě 875 °C.



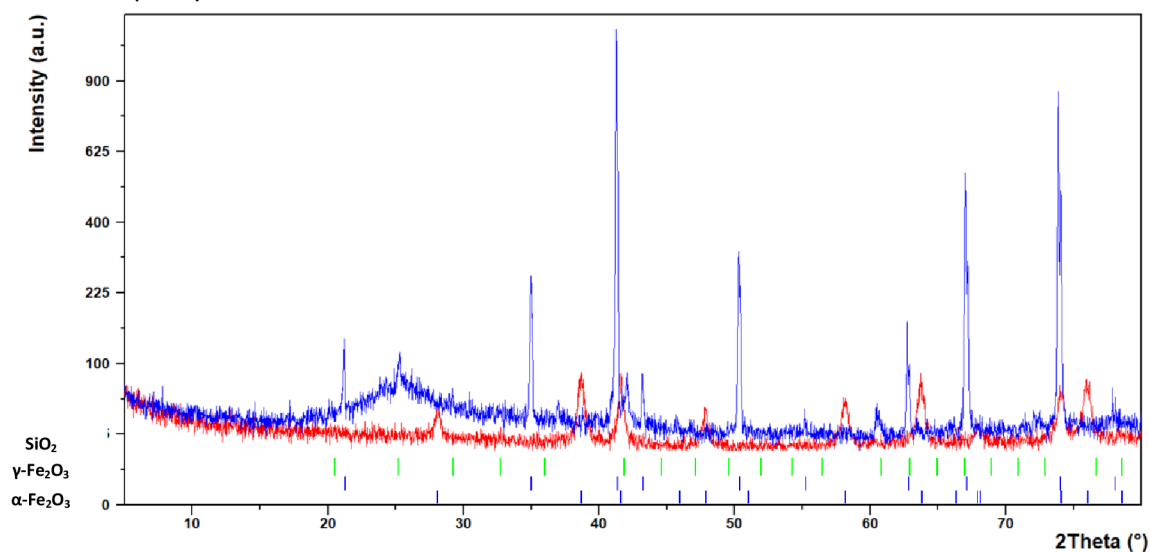


Obrázek č.67: Vývoj velikosti částic na teplotě

### 3.5.3. Charakter výsledného materiálu

#### WAXS

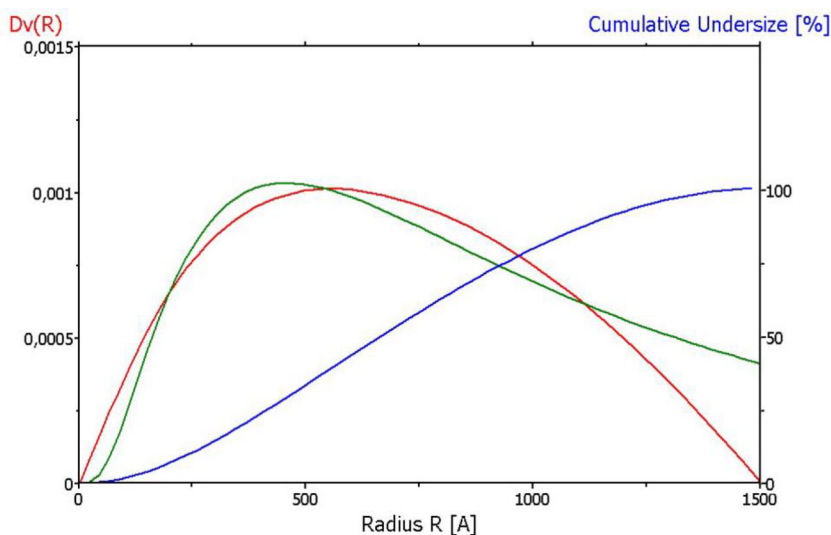
Jak můžeme vidět na obrázku č.68 měření na konci a na začátku se výrazně liší polohou píků. Měření na začátku (modře) odpovídá polohou píků hematitu, kdežto měření na konci (červeně) odpovídá maghemitu. Za normálních podmínek není na vzduchu možné transformovat hematit na maghemit. V tomto případě však nastaly speciální podmínky jenž tuto transformaci umožnily. Došlo totiž k ucpání kapiláry při zahřívání a následnému zamezení přístupu vzduchu do kapiláry. Došlo tedy k vzniku lokálního redukčního prostředí, kde při vysokých teplotách docházelo k uvolňování kyslíku ze vzorku a následné transformaci hematitu na maghemit. [50] Při teplotě 850 °C se navíc začínají objevovat píky cristobalitu. Tato přeměna je způsobena, rekrystalizací vadné kapiláry.



Obrázek č.68: Srovnání difraktogramu z WAXS na začátku (modře) a na konci experimentu (červeně)

## SAXS

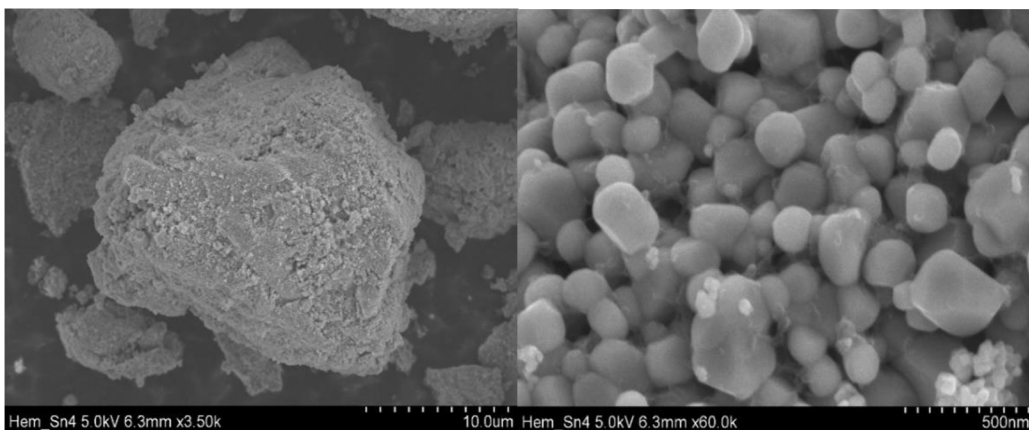
Vyhodnocením záznamu jsme získali velikostní distribuci částic na konci experimentu (obrázek č.69). Můžeme zde vidět, že distribuce je velmi široká, což je nejspíše způsobeno nekvalitním záznamem. Průměrná velikost částic ve vzorku byla vyhodnocena na 134,54 nm.



Obrázek č.69: Velikostní distribuce částic ve vzorku HEM – Sn4 ze SAXS na konci experimentu

## SEM

Na celkovém pohledu na obrázku č.70 (vpravo) vidíme, že vzorek obsahuje agregáty o velikostech přes 10  $\mu\text{m}$ . V přiblížení (vpravo) vidíme, že jsou tyto agregáty tvořeny menšími částicemi. Tyto částice mají velikost 500 nm a méně. Nejmenší z nich jsou detekovatelné pomocí SAXS.



Obrázek č.70: Vzorek po žihání (vlevo) a vzorek po žihání v detailu (vpravo)

## Shrnutí

Na počátku jsme měli čisté částice hematitu s velikostí 17,26 nm. Tyto částice se začali okolo teploty 500 °C zvětšovat. Kolem teploty okolo 300 °C navíc začíná být zřejmá změna fáze z hematitu na maghemit, která byla zapříčiněna unikátními podmínkami v kapiláře. Tato kapilára byla navíc defektní a došlo k jejímu částečnému překrystalizování na cristobalit.

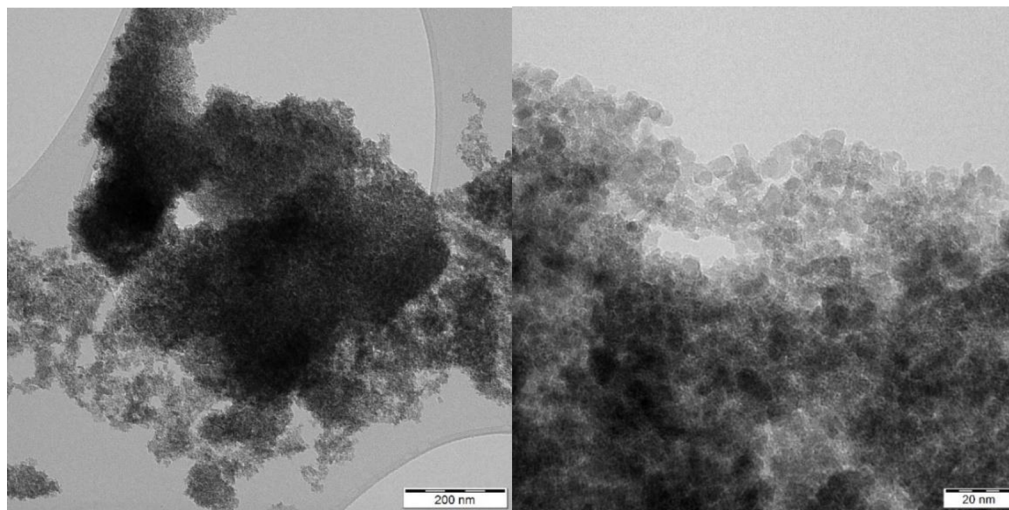
Konečné měření SAXS ukázalo velmi širokou distribuci velikostí částic s průměrnou velikostí částic pohybující se okolo 134,54 nm. Zohledníme-li velmi širokou velikostní distribuci, pak tuto skutečnost potvrzují i snímky ze SEM, na kterých lze vidět, že vzorek obsahuje částice okolo této velikosti. Navíc SEM také ukazuje, že se tyto částice shlukují do velkých agregátů v řádu  $\mu\text{m}$ .

### 3.6. HEM-Sn5 (10% dopace cínem)

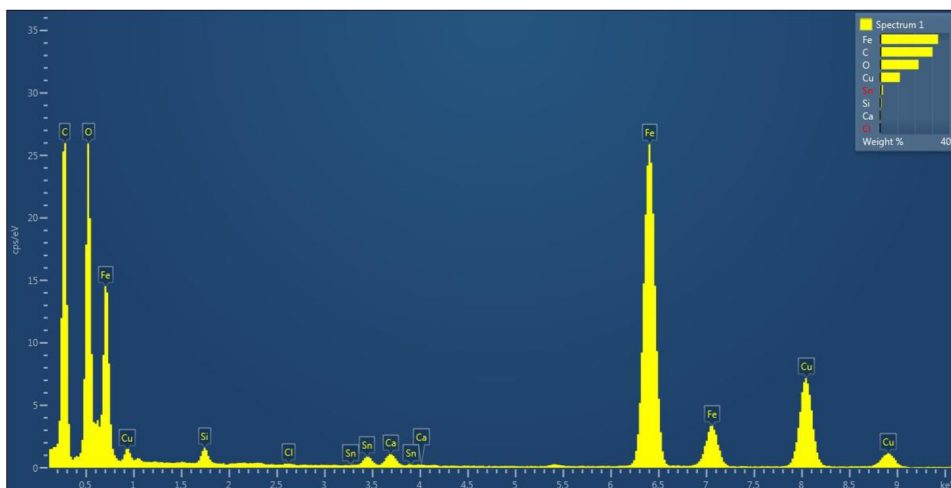
#### 3.6.1. Charakter vstupního materiálu

##### TEM

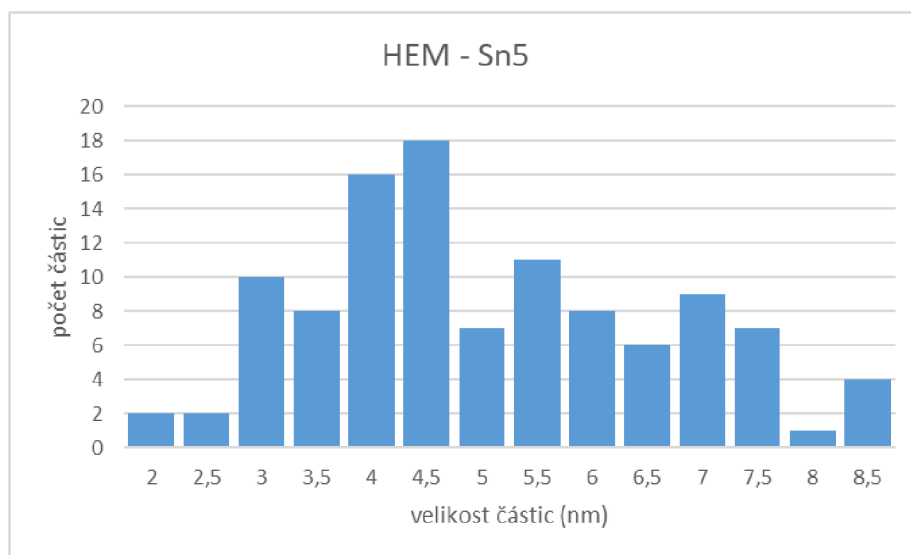
Na obrázku č.71 vidíme, že částice mají tendenci tvořit velké shluky. V detailu (vpravo) pak vidíme, že vzorek obsahuje velmi malé částice. Na obrázku č.73 velikostní distribuce pak vidíme, že velikosti částic se pohybují okolo 5 nm. Energiově disperzní spektrum na obrázku č.72 nám potvrzuje přítomnost cínu ve vzorku.



Obrázek č.71: Vzorek před žíháním (velvo), vzorek v detailu (vpravo)



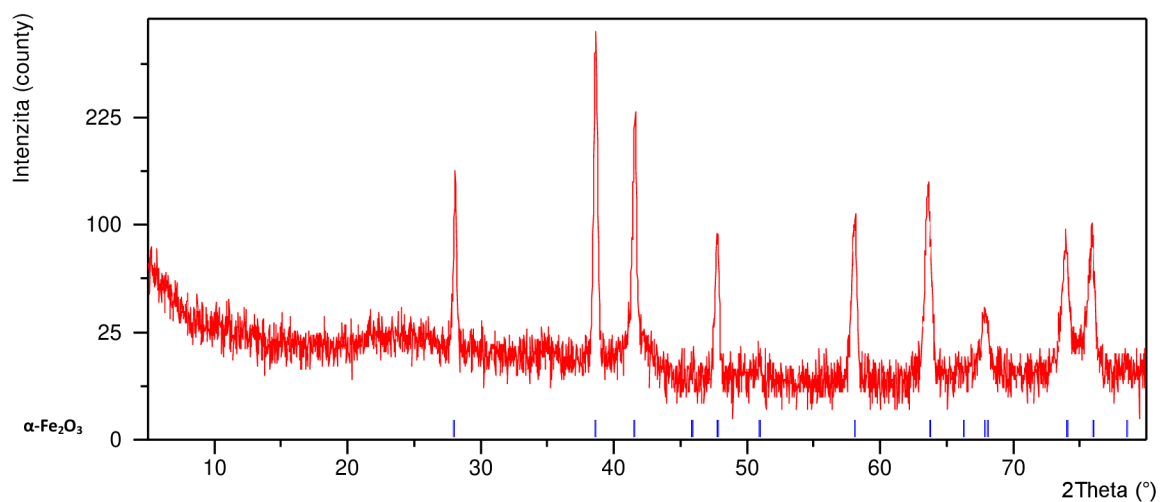
Obrázek č.72: Energiově disperzní spektrum vzorku HEM – Sn5



Obrázek č.73: Histogram velikostí částic

## WAXS

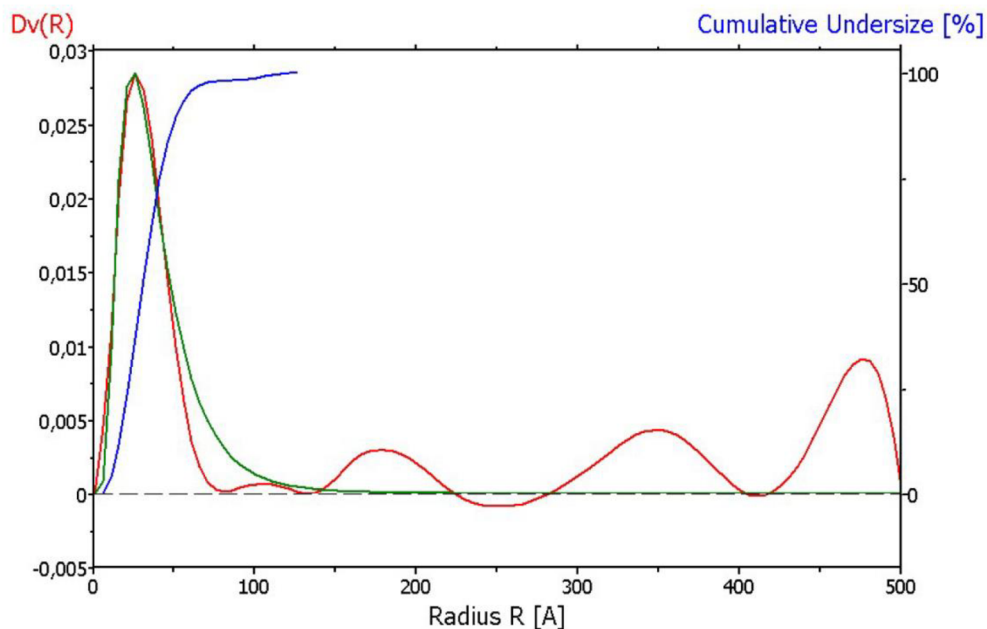
Jak vidíme na obrázku č.74, difraktogram je mírně zašuměný z důvodu nízké intenzity detekovaného záření. Podle polohy píků se jedná o relativně dobře krystalický čistý hematit.



Obrázek č.74: Difraktogram vstupního materiálu Hem-Sn5

## SAXS

Na obrázku č.75 vidíme velikostní distribuci částic na začátku experimentu. Průměrná velikost částic byla 6,4 nm. Také vidíme, že částice mají podle distribuce velmi podobné velikosti.

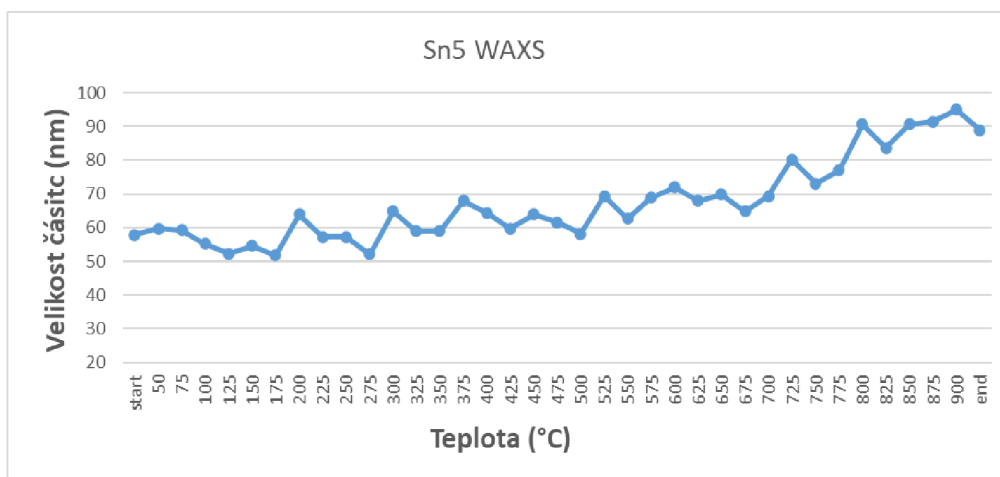


Obrázek č.75: Velikostní distribuce částic ve vzorku HEM – Sn5 ze SAXS na začátku experimentu

### 3.6.2. Charakter materiálu během žíhání

#### WAXS

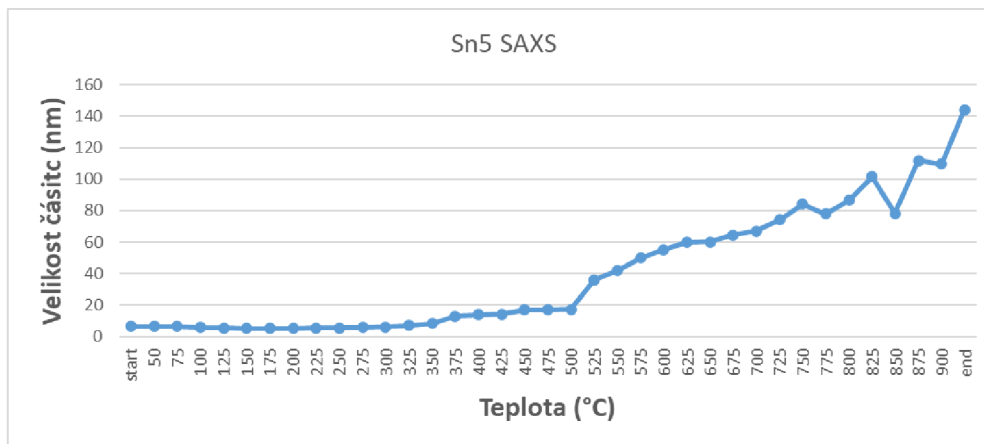
Na grafu č.76 vidíme postupné měření velikostí domén při žíhání. Jak vidíme, změna je víceméně plynulá až po teplotu 500 °C, kde se růst mírně zrychluje. Z důvodu malých intenzit naměřených difraktogramů (obrázek č.70) je i následné vyhodnocení velikosti domén zatíženo velkou chybou. Z tohoto důvodu je graf poměrně hodně kostrbatý.



Obrázek č.76: Vývoj velikosti domén v závislosti na teplotě

#### SAXS

Jak vidíme na grafu č.77, velikost částic se ze začátku mění velmi zvolna až do teploty kolem 500 °C. Poté nastává zlom a částice začínají růst podstatně rychleji. Jediná větší odchylka je při teplotě 850 °C, kdy velikost skokově poklesne. I po opakovaném vyhodnocení velikosti částic při této teplotě jsme však obdrželi stejné výsledky. Tento skok je tedy nejspíše způsoben špatnou kvalitou záznamu při této teplotě.

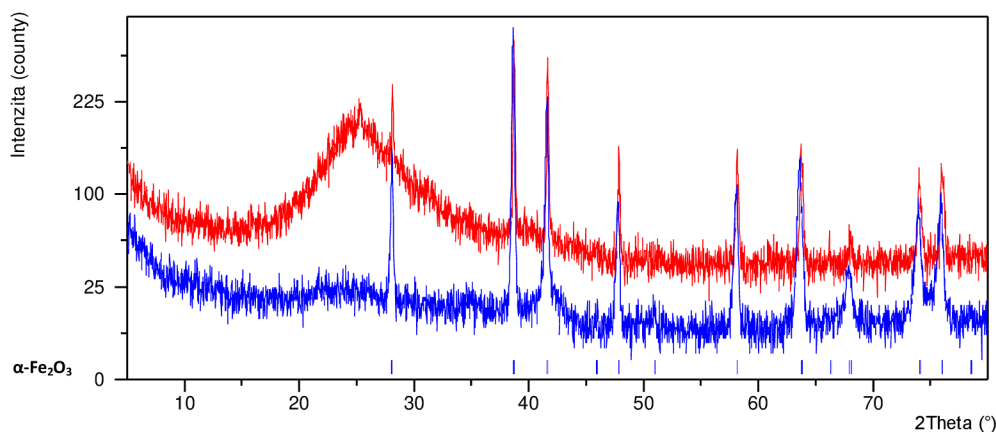


Obrázek č.77: Vývoj velikosti částic v závislosti na teplotě

### 3.6.3. Charakter výsledného materiálu

#### WAXS

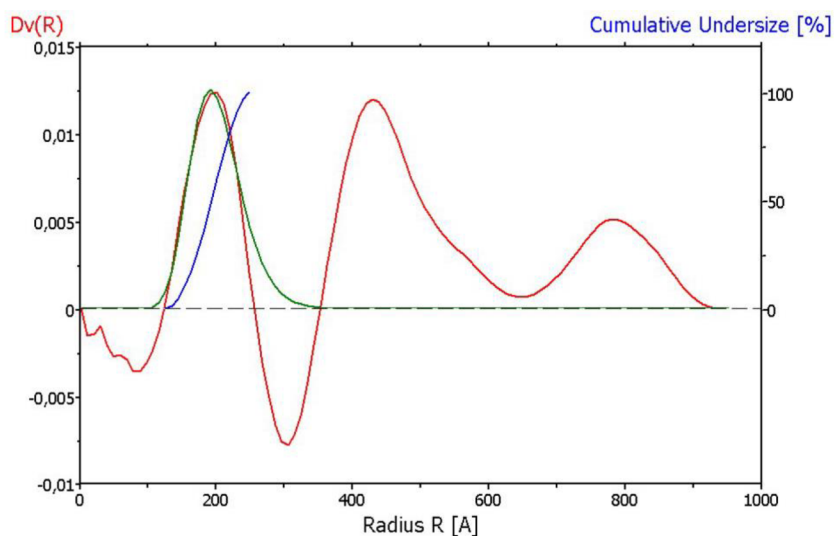
Jak vidíme na obrázku č.78, pozice píků se po žíhání nezměnila, nicméně se zvýšila intenzita pozadí. Velmi mírně se také zvýšily intenzity píků, což je způsobeno lepší krystalinitou vzorku. Také se zvýraznil pík způsobený kapilárou (na levé straně difraktogramu).



Obrázek č.78: Srovnání difraktogramu z WAXS na začátku (modře) a na konci experimentu (červeně)

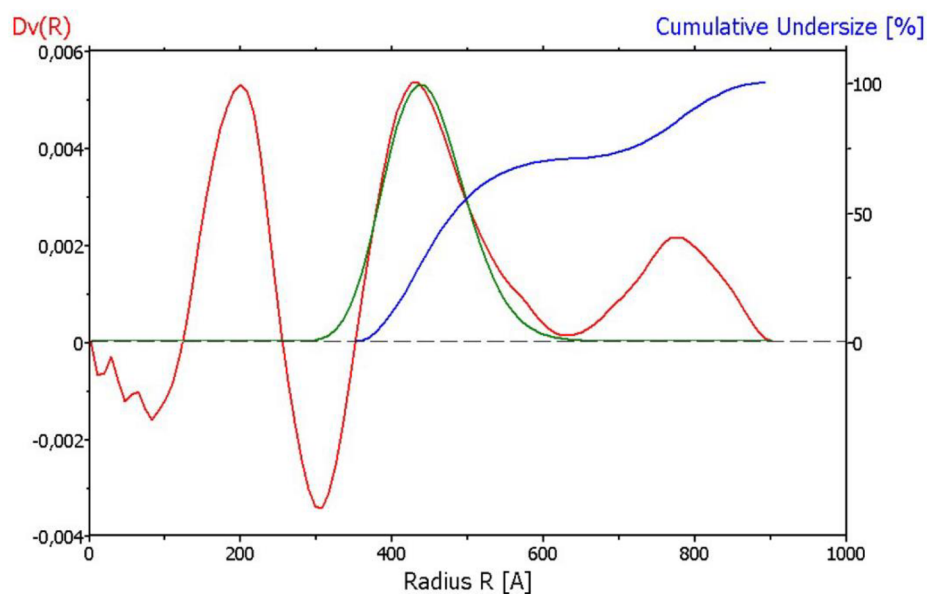
#### SAXS

Vyhodnocením záznamu jsme získali velikostní distribuci částic na konci experimentu (obrázek č.79 a č.80). Můžeme zde vidět, že distribuce ukazuje na dvě velikosti částic. Jednu s průměrnou velikostí částic 38,08 nm a druhou s průměrnou velikostí částic 109,52 nm.



Obrázek č.79: Velikostní distribuce menších částic ve vzorku HEM – Sn5 ze SAXS na konci experimentu

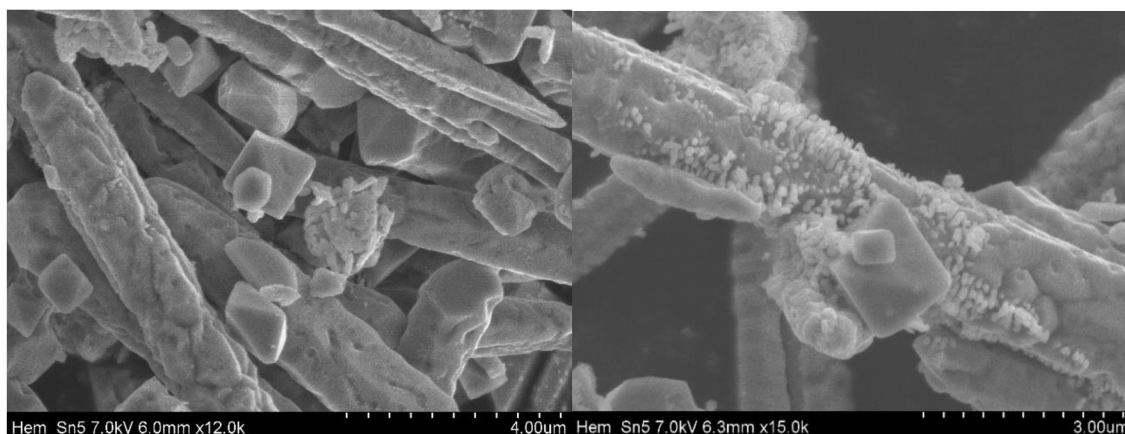




Obrázek č.80: Velikostní distribuce větších částic ve vzorku HEM – Sn5 ze SAXS na konci experimentu

## SEM

Na obrázku č.81 vidíme vzorek po žihání. Vlevo vidíme celkový pohled na vzorek, který obsahuje velké množství tyčinek s rozměry v mikrometrech a v menším počtu i menší částice oktaedrického tvaru. V detailu navíc vidíme, že se na tyčinkách vyskytují drobné krystalky, kolmo vyrůstající z povrchu tyčinek. Tyto krystalky jsou řádově menší, než částice na kterých vyrůstají.



Obrázek č.81: Vzorek po žihání (vlevo) a vzorek po žihání v detailu (vpravo)



## Shrnutí

Na počátku jsme měli vzorek čistého hematitu. Pomocí TEM jsme naměřili, že se velikost částic na začátku experimentu pohybovala okolo 5 nm. Tuto skutečnost nám potvrzuje i SAXS, který počáteční velikost částic vyhodnotil jako 6,4 nm. WAXS však ukazuje několikanásobně větší domény. Difraktogram však má velmi nízkou intenzitu a výsledné velikosti jsou tedy velmi nepřesné. Částice se zahříváním nejdříve zvětšovaly jen mírně. Avšak při teplotě 500°C se začaly prudce zvětšovat a to až do finální velikosti 143,6 nm. Při detailní analýze naměřené velikostní distribuce ze SAXS však můžeme vidět, že vzorek obsahuje částice dvou velikostí. Jednu s průměrnou velikostí částic 38,08 nm a druhou s průměrnou velikostí částic 109,52 nm. Snímky ze SEM nám potom potvrzují výskyt několika druhů částic. Velké tyčinky v řádu mikrometrů, menší oktaedrické částice a malé krystalky na povrchu tyčinek v řádu nanometrů. Právě tyto krystalky nejspíše zaznamenal SAXS. Avšak nic nenaznačuje tomu, že se krystalky vyskytovaly ve dvou velikostech jak ukazuje velikostní distribuce ze SAXS na konci experimentu.

## 4. Diskuze výsledků

### Vliv dopace nanočástic hematitu cínem na jejich velikost

Pro výrobu nanočástic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jsme použili srážecí metodu ze článku *Synthesis of Nearly Monodisperse Iron Oxide and Oxyhydroxide Nanocrystals* [26]. Podle výsledků z tohoto článku vznikly smícháním roztoku 5 ml kyseliny olejové (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH), 10 ml ethanolu a 100 g NaOH s roztokem 20 ml deionizované vody s 0,54 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, a následném sušení 10 h při teplotě 180°C, monodisperzní kubické částice  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s velikostí 20 nm.

Při naší syntéze jsme navíc výsledný produkt této syntézy po vychladnutí promývali ethanolem a následně centrifugovali. Po promytí následovalo sušení v sušičce. Výsledkem byly nanočástice hematitu v práškové formě, avšak s rozdílnými vlastnostmi oproti více uvedenému článku. Podle TEM byly naše částice spíše oktaedrického tvaru a vyskytovaly se zde částice dvou velikostí. Menší částice s velikostí od 3 nm do 14 nm a větší částice s velikostí od 100 nm do 500 nm.

Tento rozdíl může být způsoben rozdílnou dobou promíchávání roztoků. V článku totiž tato doba není blíže specifikována. Rovněž může hrát roli čas, po který se roztoky po promíchávání nechali odstát.

V článku *Synthesis and characterization of Sn doped hematite as visible light photocatalyst* [51] byly nanočástice  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopované cínem připravovány pomocí SCS metody (solution combustion synthesis). Výsledkem byly částice  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s dopací 0%, 3%, 5% a 8%, s velikostmi 21,2 nm, 15,9 nm, 11,7 nm a 11 nm, které byly měřeny pomocí XRD. Z článku tedy vyplývá, že čím větší je dopace cínem, tím menší výsledné nanočástice jsou.

Tuto skutečnost nám naše měření částečně potvrdilo viz tabulka č.2. Jelikož XRD vyhodnocuje velikost domén jako průměrnou velikost všech domén ve vzorku, je velmi pravděpodobné, že výskyt dvou velikostí částic ve vzorku silně zkreslil výsledné hodnoty.

Také stojí za zmínku, že naše nanočástice byly vyrobeny jinou metodou než nanočástice v článku, což může mít také dopad na výsledné velikosti.

Dopace cínem	Naše měření	Měření z článku
0%	94,06 nm	21,2 nm
1%	89,12 nm	X
3%	6,98 nm	15,9 nm
5%	40,22 nm	11,7 nm
7%	17,26 nm	X
8%	X	11 nm
10%	6,4 nm	X

Tabulka č.2: Srovnání velikostí částic

### In-situ sledování vývoje velikosti nanočástic

U všech měření můžeme jednoznačně pozorovat růst částic avšak ne vždy naměřené hodnoty korespondují s hodnotami z mikroskopie (tabulka č.3). Hlavní příčinou je to, že SAXS měří průměrnou velikost všech částic ve vzorku. Dvojitá velikost částic v některých vzorcích pak může způsobovat velké zkreslení výsledků. S tímto problémem se setkáváme u vzorků  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hem-Sn1 (1% dopace) a HEM-Sn3 (5% dopace). Další možnou příčinou je nehomogenní tvar částic. SAXS je totiž citlivý na homogenitu tvarů částic ve vzorku. U vzorku Hem-Sn5 (10% dopace) pak SAXS naměřil drobné krystalky na povrchu mnohem větších tyčinek s velikostí v řádu mikrometrů. Byly tedy mimo měřicí rozsah SAXS.

Dopace cínem	SAXS	TEM (průměrná velikost)
0%	94,06 nm	7,74 nm
1%	89,12 nm	6,04 nm
3%	6,98 nm	3,65 nm
5%	40,22 nm	4,67 nm
7%	17,26 nm	17,49 nm
10%	6,4 nm	5,06 nm

Tabulka č.3: Srovnání velikostí částic podle naměřených pomocí TEM a SAXS

## **Závěr:**

Cílem této práce bylo zjistit, zdali je možné použít metodu SAXS pro zkoumání in-situ změny velikosti částic za vysoké teploty, a jak ovlivňuje růst nanočástic hematitu dopace cínem. Pro tento experiment jsme tedy nejprve připravili hematitové nanočástice s různou dopací cínem, konkrétně s dopací 1%, 3%, 5%, 7% a 10%, a jako referenci jeden vzorek s nanočásticemi čistého hematitu. Tyto částice byly připraveny při nízkých teplotách (180 °C), abychom mohli lépe pozorovat vliv vysoké teploty na jejich růst.

Částice byly studovány primárně pomocí SAXS, avšak zvolili jsme i doplňkové metody pro potvrzení správnosti našeho měření. Těmito metodami byly SEM, TEM, Mössbauerova spektroskopie a WAXS. Na výchozí materiál byla použita Mössbauerova spektroskopie pro ověření složení vzorku a metoda TEM, z jejichž snímků byl následně zhotoven histogram velikosti částic. Pro výstupní materiál byla použita metoda SEM pro porovnání naměřené velikosti částic pomocí SAXS. Metody SAXS a WAXS byly použity pro in-situ studium materiálu během zahřívání.

Tato měření nám ukázala, že dopace nanočástic hematitu cínem vliv na velikost nanočástic skutečně má. Tuto skutečnost nám potvrzuje měření z TEM i SAXS. Částečně lze pozorovat trend, kdy se zvyšující se dopací dochází ke zmenšení částic. SAXS lze také použít pro pozorování růstu těchto částic in-situ. Avšak při výskytu částic dvou rozdílných velikostí nebo částic ve tvaru tyčinek dochází ke značnému zkreslení výsledků následkem zprůměrování všech velikostí částic ve vzorku. SAXS je tedy věrohodná metoda pouze v případě, že vzorek obsahuje téměř homogenní částice. SAXS navíc není schopen detekovat částice s velikostí nad cca 100nm. Je tedy vhodné jej doplnit dalšími měřicími metodami, které nám dají ucelenější informaci o vlastnostech vzorku.

## Seznam použitých zdrojů:

- [1] MACHALA, Libor, Jiří TUČEK a Radek ZBOŘIL. *Polymorphous Transformations of Nanometric Iron(III) Oxide: A Review. Chemistry of Materials*, 2011
- [2] TUČEK, Jiří, Libor MACHALA, Shigeaki ONO, et al. Zeta-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – A new stable polymorph in iron(III) oxide family. *Scientific Reports*, 2015
- [3] SUPATTARASAKDA, Kitibodee, Karat PETCHAROEN, Tharaporn PERMPOOL, Anuvat SIRIVAT a Wanchai LERDWIJITJARUD. *Control of hematite nanoparticle size and shape by the chemical precipitation method. Powder Technology*, 2013
- [4] GHOSH CHAUDHURI, Rajib a Santanu PARIA. *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. Chemical Reviews*, 2012
- [5] *Quantum dots: The basics* Dostupné z:  
<https://www.findlight.net/blog/2018/08/02/quantum-dots-basics/>
- [6] KHARISOV, Boris I., Oxana V. KHARISSOVA, H.V. RASIKA DIAS, Ubaldo ORTIZ MÉNDEZ, Idalia Gómez DE LA FUENTE, Yolanda PEÑA a Alejandro VÁZQUEZ DIMAS. Iron-based Nanomaterials in the Catalysis. NORENA, Luis Enrique a Jin-An WANG, ed. *Advanced Catalytic Materials - Photocatalysis and Other Current Trends*, 2016
- [7] KHARISSOVA, Oxana Vasilievna, Beatriz Ortega GARCÍA, Boris Ildusovich KHARISOV a Ubaldo Ortiz MÉNDEZ. Magnetic-Graphene-Based Nanocomposites and Respective Applications. SILVA, Adrián M.T. a Sonia A.C. CARABINEIRO, ed. *Advances in Carbon Nanostructures*, 2016
- [8] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, Solar water splitting: progress using hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) photoelectrodes, *ChemSusChem* 4, 2011
- [9] C. Li, Z. Luo, T. Wang, J. Gong, Surface, bulk, and interface: rational design of hematite architecture toward efficient photo-electrochemical water splitting, *Adv. Mater.* 30, 2018

- [10] I. Cesar, K. Sivula, A. Kay, R. Zboril, M. Grätzel, Influence of feature size, film thickness, and silicon doping on the performance of nanostructured hematite photoanodes for solar water splitting, *J. Phys. Chem. C* 113, 2009
- [11] Y. Wu, W. Guo, M. Mishra, Y. Huang, J. Chang, T. Lee, Combinatorial studies on wet-chemical synthesized Ti-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: how does Ti 4+ improve photoelectrochemical activity? *ACS Appl. Nano Mater.* 1, 2018
- [12] Y. Ling, G. Wang, D.A. Wheeler, J.Z. Zhang, Y. Li, Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting, *Nano Lett.* 11, 2011
- [13] M. Li, Y. Yang, Y. Ling, W. Qiu, F. Wang, T. Liu, Y. Song, X. Liu, P. Fang, Y. Tong, Y. Li, Morphology and doping engineering of Sn-doped hematite nanowire photoanodes, *Nano Lett.* 17, 2017
- [14] J.Y. Kim, J.W. Jang, D.H. Youn, G. Magesh, J.S. Lee, A stable and efficient hematite photoanode in a neutral electrolyte for solar water splitting: towards stability engineering, *Adv. Energy Mater.* 4, 2014
- [15] Jansi Rani, B. & Ravi, G. & Yuvakkumar, R. & Ravichandran, S. & Ameen, Fuad & AlNadhary, S., "Sn doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sn=0,10,20,30 wt%) photoanodes for photoelectrochemical water splitting applications," *Renewable Energy*, Elsevier, vol. 133(C) 2019
- [15] TEJA, Aryn S. a Pei-Yoong KOH. *Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2009
- [16] DAREZERESHKI, Esmael. *One-Step Synthesis of Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nano-Particles by Direct Thermal-Decomposition of Maghemite*. *Materials Letters - MATER LETT.* 65. 642-645. 10.1016/j.matlet.2010.11.030., 2011

- [17] CORNELL, R. M a Udo SCHWERTMANN. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. 2nd, completely rev. and extended ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003
- [18] *Iron Oxide, Radiation shielding* Dostupné z: <https://www.lkabminerals.com/en/products/iron-oxide/>
- [19] TRUFFAULT, Laurianne, Benjamin CHOQUENET, Konstantin KONSTANTINOV, Thierry DEVERS, Céline COUTEAU a Laurence J. M. COIFFARD. Synthesis of Nano-Hematite for Possible Use in Sunscreens. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011
- [20] Chokkareddy, Rajasekhar & Kumar, B Natesh & Kabane, Bakusele & Redhi, Gan. Bio-Sensing Performance of Magnetite Nanocomposite for Biomedical Applications, 2017
- [21] HARRISON, R. J.; Dunin-Borkowski, RE; Putnis, A. "Direct imaging of nanoscale magnetic interactions in minerals". *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 99 (26): 2002
- [22] ZHANG, Shihong, Zheng-Xiang LI, David A.D. EVANS, Huaichun WU, Haiyan LI a Jin DONG. *Pre-Rodinia supercontinent Nuna shaping up: A global synthesis with new paleomagnetic results from North China*. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012
- [23] HIEN-Yoong, Hah *Magnetism of Magnetite nanoparticles as determined by Mössbauer Spectroscopy*, University of Tennessee-Knoxville, 2016
- [24] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2000
- [25] HE, Hongping, Yuanhong ZHONG, Xiaoliang LIANG, Wei TAN, Jianxi ZHU a Christina YAN WANG. *Natural Magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant*. *Scientific Reports*, 2015

- [26] SAHARAN, Priya, Ganga Ram CHAUDHARY, S. K. MEHTA a Ahmad UMAR. *Removal of Water Contaminants by Iron Oxide Nanomaterials. Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014
- [27] BLANEY, Lee, "*Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Properties, Synthesis, and Applications*" Volume 15 - 2007. Paper 5, 2007
- [28] DRONSKOWSKI R., *Advanced Functional Materials* 11, 2001
- [29] PANKHURST, Q. A., J. CONNOLLY, S. K. JONES a J. DOBSON. *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003
- [30] LÉVY, M., WILHELM, C., SIAGUE, J.-M., HORNER, O., BACRI, J.-C., & Gazeau, F. *Magnetically induced hyperthermia: size-dependent heating power of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008
- [31] MAKOTO Minagawa, HIDETO Yanagihara, KAZUYUKI Uwabo, EIJI Kita and KO Mibu *Composition Shift as a Function of Thickness in Fe<sub>3</sub>-O<sub>4</sub>(001) Epitaxial Films; Japanese Journal of Applied Physics, Volume 49, Number 8R, 2010*
- [32] CLEARFIELD, Abraham, Joseph Henry REIBENSPIES a Nattamai BHUVANESH. *Principles and applications of powder diffraction*. Ames, Iowa: John Wiley and Sons, 2008
- [33] GLATTER, O. a O. KRATKY. *Small angle x-ray scattering*. New York: Academic Press, 1982
- [34] SCHNABLEGGER Heimo; SINGH Yashveer. *The SAXS guide – Getting acquainted with principles, 3rd edition*. Anton Paar GmbH, Austria, 2013
- [35] L.A. FEIGIN & D.I. SVERGUN. *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. New York: Plenum Press, 1987
- [36] LIPFERT J, DONIACH S. *Small-angle X-ray scattering from RNA, proteins, and protein complexes. Annu Rev Biophys Biomol Struct*, 2007
- [37] KUBÍNEK, Roman, Klára ŠAFÁŘOVÁ a Milan VŮJTEK. *Elektronová mikroskopie*. B.m.: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011



[38] VAN PUTTEN, E. G., D. AKBULUT, J. BERTOLOTTI, W. L. VOS, A. LAGENDIJK a A. P. MOSK. Scattering Lens Resolves Sub-100 nm Structures with Visible Light. *Physical Review Letters*, 2011

[39] *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu* Dostupné Z:  
<https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>

[40] *BET Surface Area Analysis of Nanoparticles* Dostupné z:  
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Book%3A\\_Physical\\_Methods\\_in\\_Chemistry\\_and\\_Nano\\_Science\\_\(Barron\)/02%3A\\_Physical\\_and\\_Thermal\\_Analysis/2.03%3A\\_BET\\_Surface\\_Area\\_Analysis\\_of\\_Nanoparticles](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.03%3A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles)

[41] LIANG, X., X. WANG, J. ZHUANG, Y. CHEN, D. WANG a Y. LI. Synthesis of Nearly Monodisperse Iron Oxide and Oxyhydroxide Nanocrystals. *Advanced Functional Materials*, 2006

[42] Katalog RCPTM-XRD Dostupné z: [https://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2015/12/vp7\\_Katalog\\_RCPTM\\_xrd\\_cs.pdf](https://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2015/12/vp7_Katalog_RCPTM_xrd_cs.pdf)

[43] Katalog Anton-Paar Dostupné z: <https://www.anton-paar.com/cz/cs/produkty/detaily/kapilarni-prislusenstvi-htk-1200n>

[44]  
<https://www.malvernpanalytical.com/en/assets/EasySAXSsoftwarebrochurecm50-52102.pdf> (8.4.2021)

[45] Bolze, J., B. Litteer, K. Macchiarola and S. Rekhi. Size distribution determination of nanoparticles and nanosized pores by small-angle X-Ray scattering on a multi-purpose X-ray diffractometer platform, 2010

[46] BOLZE, Joerg, Vladimir KOGAN, Detlef BECKERS a Martijn FRANSEN. *High-performance small- and wide-angle X-ray scattering (SAXS/WAXS) experiments on a multi-functional laboratory goniometer platform with easily exchangeable X-ray modules*. Review of Scientific Instruments, 2018

[47] Katalog RCPTM-TEM Dostupné z: [https://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2015/12/vp2\\_Katalog\\_RCPTM\\_tem\\_cs.pdf](https://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2015/12/vp2_Katalog_RCPTM_tem_cs.pdf)

[48] *Skenovací (Rastrovací) elektronová mikroskopie* Dostupné z: [http://nanosystemy.upol.cz/download/2009/12-ws/safarova\\_sem.pdf](http://nanosystemy.upol.cz/download/2009/12-ws/safarova_sem.pdf)

[49] TUČEK, J., P. TUČEK, J. ČUDA, J. FILIP, J. PECHOUŠEK, L. MACHALA a R. ZBOŘIL. *Iron(III) oxide polymorphs and their manifestations in in-field [<sup>57</sup>Fe] Mössbauer spectra*, 2012

[50] MALINA, Ondrej, Josef KASLIK, Jiri TUCEK, Jan CUDA, Ivo MEDRIK a Radek ZBORIL. *Thermally-induced solid state transformation of  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in various atmospheres*, 2014

[51] CAO, Zhiqin, Mingli QIN, Yueru GU, Baorui JIA, Pengqi CHEN a Xuanhui QU. Synthesis and characterization of Sn-doped hematite as visible light photocatalyst. *Materials Research Bulletin*, 2016