

Přírodovědecká fakulta
Univerzita Palackého v Olomouci
Katedra experimentální fyziky

Bakalářská práce

Syntéza magnetických Fe-C nano- a mikročástic



Autor:	Michal Kořenek
Vedoucí práce:	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Studijní obor:	Nanotechnologie
Forma studia:	Prezenční
Rok:	2020

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora	Michal Kořenek
Název práce	Syntéza magnetických Fe-C nano- a mikročástic
Typ práce	Bakalářská práce
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Rok obhajoby práce	2020
Počet stran	50
Počet příloh	1
Jazyk	Český
Anotace	<p>Cílem bakalářské práce je studium syntézy kompozitních mikročástic složených z magnetického ocelového jádra a nanostrukturovaného uhlíkového obalu a jejich charakterizace pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, metody BET a Mössbauerovy spektroskopie. První část bakalářské práce se zabývá vlastnostmi jednotlivých komponent syntetizovaného kompozitu, metodami přípravy uhlíkových nanostruktur, úpravami uhlíkových nanostruktur a stručným popisem charakterizačních metod. Druhá část je věnována použité metodice a rozboru struktury a vlastností finálního produktu. Výsledkem bakalářské práce je realizace přípravy a popis kompozitního mikročásticového materiálu, který by mohl sloužit k záchytu a separaci látek z vodního prostředí.</p>
Klíčová slova	Uhlíkové nanotrubičky, uhlíková nanovlákná, prášková ocel CL50WS, obalované částice, chemická depozice z plynné fáze

Bibliographical identification

Author's name	Michal Kořenek
Title	Synthesis of Fe-C magnetic nano- and microparticles
Type of thesis	bachelor
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Year of presentation	2020
Number of pages	50
Number of appendices	1
Language	Czech
Annotation	<p>The aim of the bachelor thesis is to provide a way of preparation of the composite microparticles by chemical vapour deposition. The microparticles are composed of magnetic steel cores and carbon nanostructured shells. Characterization methods such as scanning electron microscope, BET method and Mössbauer spectroscopy were used to describe the final product. The first part of the bachelor thesis is focused on information of each component and preparation method of carbon nanostructures. Treatment methods of composite microparticles surface are suggested. The second part provides methodology and analysis of final product properties. The result of the bachelor thesis is realization of synthesis and description of composed microparticle material, which could be a good candidate for sorption and separation of substances from the aqueous environment.</p>
Keywords	Carbon nanotubes, carbon nanofibers, steel powder CL50WS, core-shell particles, chemical vapour deposition

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením prof. RNDr. Miroslava Mašláně, CSc., a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne

.....

Podpis

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval prof. RNDr. Miroslavovi Mašláňovi, CSc. za přínosné konzultace, cenné rady a čas, který mi věnoval. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Josefu Koppovi za realizaci měření metodou BET a Mgr. Tomáši Ingrovi za pomoc při práci s elektronovým mikroskopem.

Obsah

Úvod.....	8
Teoretická část.....	9
1 Struktura magnetických Fe-C částic	9
1.1 Obalované částice	9
1.2 Magnetické ocelové jádro	10
1.3 Uhlíkově nanostrukturovaný obal.....	12
1.3.1 Uhlíkové nanotrubičky	12
1.3.2 Uhlíková nanovlákna	14
2 Syntéza uhlíkových nanostruktur	15
2.1 Metoda obloukového výboje.....	15
2.2 Metoda chemické depozice z plynné fáze	17
2.3 Metoda laserové ablace	19
3 Úprava uhlíkových nanostruktur	20
3.1 Fyzikální metody	20
3.2 Chemické metody	21
4 Charakterizační metody finálního produktu	22
4.1 Elektronová mikroskopie.....	22
4.2 Měření specifické plochy povrchu metodou BET.....	25
4.3 Mössbauerova spektroskopie.....	27
Experimentální část.....	29
5 Materiály a metodika	29
5.1 Seznam použitých materiálů	29
5.2 Seznam použitých přístrojů	29
5.3 Syntéza částic	29
5.4 Studium vlivu experimentálních podmínek a identifikace uhlíkového obalu	30
5.5 Stanovení specifické plochy povrchu	30
5.6 Stanovení fázového složení jádra	31
Výsledky a diskuze	31
6 Vliv experimentálních podmínek na strukturu produktu	31
7 Struktura a vlastnosti finálního produktu	35

Závěr	44
Seznam použitých zdrojů	45
Seznam obrázků	48
Seznam tabulek	49
Přílohy	50

Úvod

Uhlíkové nanostruktury jsou laboratorně připravené modifikace uhlíku, které se díky své pestré kombinaci fyzikálních a chemických vlastností dostávají téměř do všech oborů spojených s materiálovým výzkumem. V dnešní době se uhlíkové (nano)struktury již běžně využívají v oborech jako je stavebnictví, strojírenství nebo sportovní průmysl [1]. Velikánem mezi uhlíkovými nanostrukturami jsou nepochybně uhlíkové nanotrubičky, které byly objeveny relativně nedávno (1991). Uhlíkovým nanotrubičkám je přisuzován obrovský potenciál. Jejich vlastnosti umožňují využití v oblasti lékařství, kde by mohly sloužit jako kontejnery a nosné prvky pro léčiva, v energetice jako vodíkové kontejnery, v elektrotechnice jako součásti nového modelu transistorů nebo hroty pro fyzikální mikroskopy či pro ochranu životního prostředí jako filtr nebo částicový sorbent látek [1, 2, 3, 4]. Tato práce se právě zabývá přípravou uhlíkových nanotrubiček a jejich staršího předchůdce, uhlíkových nanovláken, za účelem využití tohoto materiálu ve věci ochrany životního prostředí.

Jak bylo naznačeno, uhlíkové nanostruktury disponují dobrou kombinací fyzikálních a chemických vlastností. Například u uhlíkových nanotrubiček to je chemická stabilita, nízká váha, mechanická odolnost v tahu a výjimečné elektrické a tepelné vlastnosti [5, 6, 7, 4]. Avšak i přesto je možné je ještě vylepšit. V našem případě vylepšení spočívá v kombinaci s magnetickými ocelovými částicemi mikroskopických rozměrů, které by tak mohly zajišťovat pohyblivost částic finálního kompozitu užitím magnetických polí. Připravený kompozitní materiál strukturně připomíná obalované částice, z angličtiny známé jako *core-shell* struktury. Jak uvedená terminologie napovídá, tyto mikročástice jsou tvořeny magnetickým ocelovým jádrem a nanostrukturovaným uhlíkovým obalem. Díky tomu výsledný materiál kombinuje sorpční vlastnosti uhlíku a magnetické vlastnosti ocelové částice.

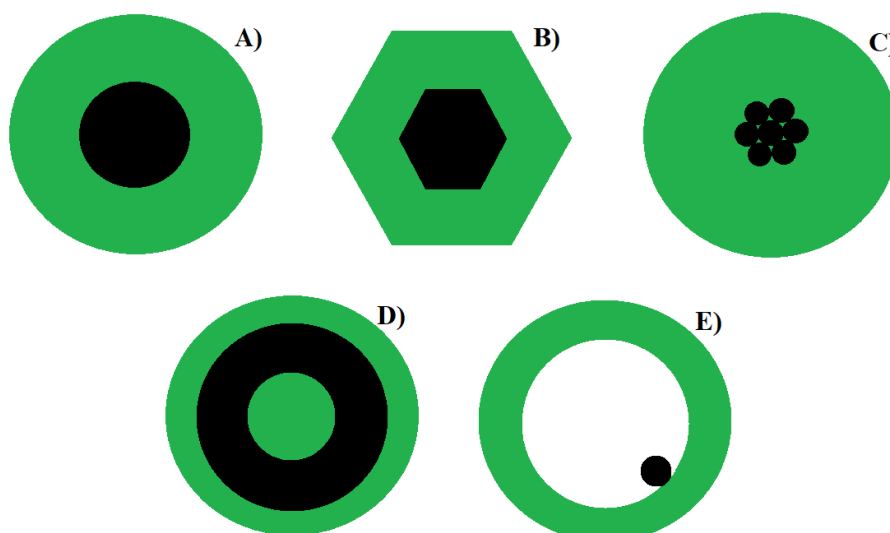
Cílem práce je optimalizace podmínek pro syntézu uhlíkových nanovláknových a nanotrubicových struktur vysokoteplotní chemickou depozicí z plynné fáze na povrchu mikročástic práškové oceli a dále charakterizace finálního produktu syntézy pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, metody BET a Mössbauerovy spektroskopie.

Teoretická část

1 Struktura magnetických Fe-C částic

1.1 Obalované částice

Obalované částice (z angličtiny *core-shell particles*) jsou obecnou skupinou struktur, které jsou tvořeny dvěma nebo více rozdílnými složkami. Hlavním účelem spojování různých materiálů je vytvořit kompozitní materiál s propojenými vlastnostmi jednotlivých složek. Tyto částice, jak již název napovídá, jsou tvořeny ze dvou částí – jádra a obalu, kde každá z částí je tvořena jednou složkou. Tím pádem je možné sestavit takové částice, které budou mít například anorganické jádro a organický obal, případně další kombinace – anorganické jádro/anorganický obal apod.



Obr. 1: Ukázka různých typů obalovaných částic. A) sférická obalovaná částice, B) hexagonální obalovaná částice, C) klastr částic obalený vrstvou materiálu, D) „nanomatyushka“, E) Obalovaná částice s volným jádrem [8].

Obalované částice netvoří pouze sférické částice, můžeme se setkat s různými tvary částic, například částice s krychlovou, tyčinkovitou nebo obecně nepravidelnou strukturou [8, 9]. Na Obr. 1 jsou znázorněny některé typy obalovaných částic.

K přípravě obalovaných částic se využívají například metody naprašování, samouspořádání nebo chemické depozice z plynné fáze [6]. Jejich využití je široké a úzce souvisí s použitým materiálem k jejich výrobě, proto je možné tyto částice využívat v mnoha oborech. Příkladem, podle [8, 9], mohou být aplikace v medicíně, využití při katalytických reakcích nebo pro ochranu životního prostředí.

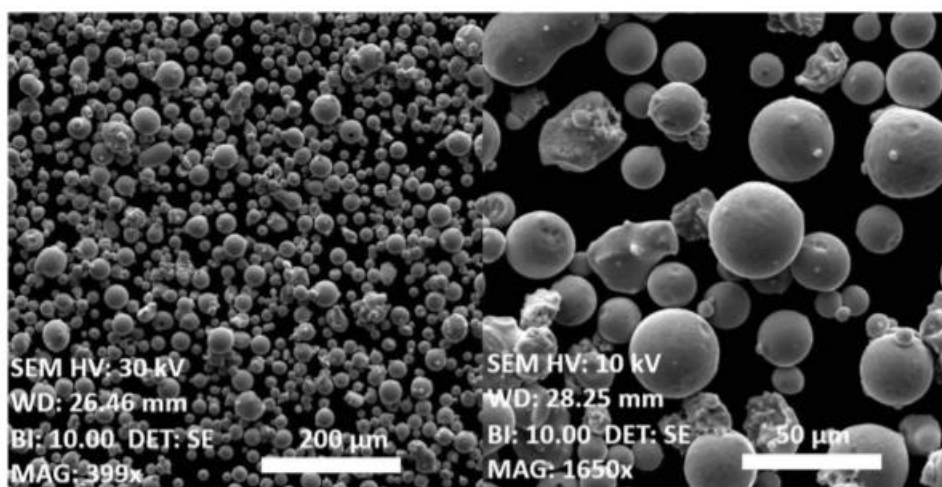
1.2 Magnetické ocelové jádro

Prášková nízkouhlíková ocel CL50WS je železo-niklová slitina, která se využívá v oblastech průmyslu s požadavkem vysoké houževnatosti a pevnosti [10]. Celé složení zmíněné práškové oceli je uvedeno v Tab. 1. Pro naši aplikaci této práškové oceli jsou však podstatné další vlastnosti, a to chemická stabilita, rozměr částic a magnetické vlastnosti. Jednotlivé částice oceli by měly sloužit jako katalyzátor při syntéze uhlíkových struktur a dále jako nosné magnetické jádro syntetizovaných struktur.

Tabulka 1: Chemické složení práškové oceli CL50WS. Uvedeno v procentech. Sestaveno podle přílohy 1.

Fe	C	Mn	Cr	Mo	Ni	Ti	Co
Balance	≤ 0,03	≤ 0,15	≤ 0,25	4,50 - 5,20	17,0 - 19,0	0,80 - 1,20	8,50 - 10,0

Podle chemického složení uvedeného v Tab. 1 lze předpokládat korozivzdornost částic za běžných podmínek a díky množství niklu obsaženého v CL50WS lze předpokládat odolnost vůči kyslejšímu prostředí. Odhadovaná velikost (průměr) částic práškové oceli podle snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu (Obr. 2) je do 50 μm, přičemž většina dosahuje velikostí mezi 10 a 20 μm.



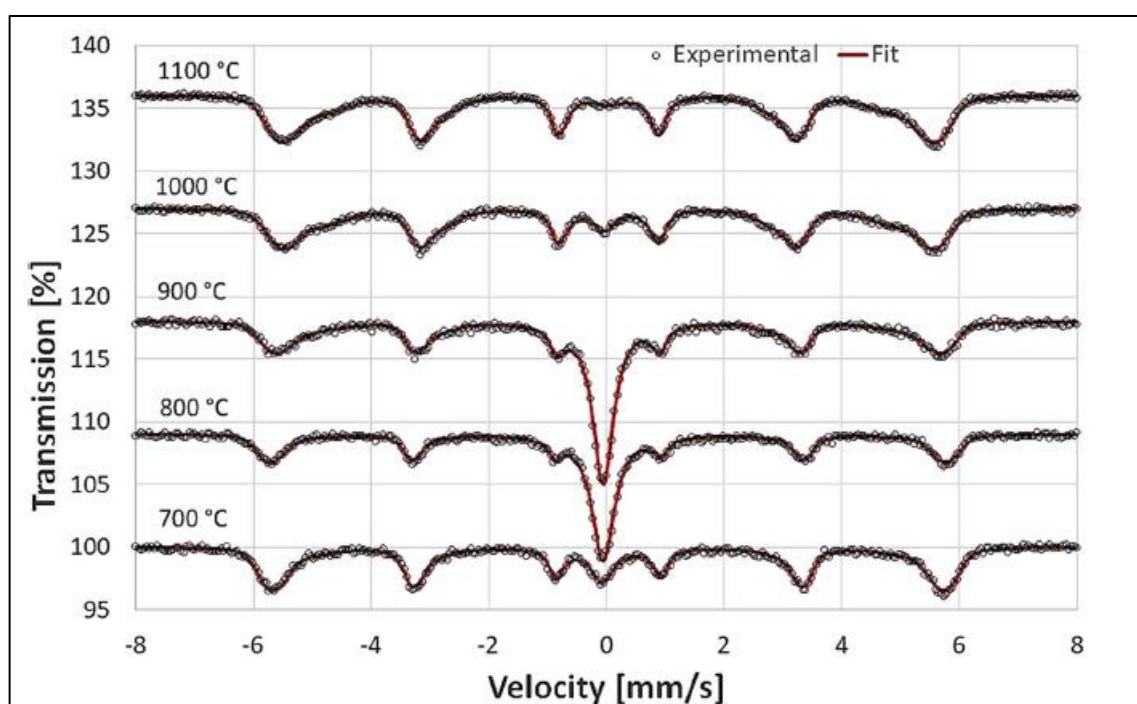
Obr. 2: SEM snímky práškové oceli CL50WS [10].

Magnetické vlastnosti oceli jsou závislé na fázovém složení. V případě této práškové oceli se, podle výsledků z měření Mössbauerovou spektroskopií [10], jedná o zastoupení dvou fázových složek: paramagnetického austenitu a feromagnetického martenzitu. Poměr zastoupených fázových složek se měnil v závislosti na teplotě, při které byl vzorek žhán. Ve [10] byly vzorky práškové oceli žháný při teplotách mezi 700 a 1100 °C po dobu 1 h a následně ponechány samovolnému chladnutí na pokojovou teplotu po dobu 8 h. Zastoupení fázových složek po příslušné tepelné úpravě je zaznamenáno v Tab. 2. Z naměřených spekter Mössbauerovou spektroskopií (Obr. 3) byla zjištěna transformace martenzitu na austenit při 800 °C a zpětná transformace austenitu na martenzit při teplotách vyšších než 1000 °C.

Tabulka 2: Procentuální zastoupení fázových složek v práškové oceli CL50WS [10].

Teplota žihání vzorku [°C]	Austenit [%]	Martenzit [%]
Bez žihání	9	91
700	14	86
800	50	50
900	44	56
1000	7	93
1100	3	97

Z těchto výsledků usuzujeme, že pokud bude syntéza uhlíkových struktur za přítomnosti této práškové oceli probíhat při teplotách mezi 800 a 900 °C, bude výsledná magnetizace částic menší a odezva ve vnějším magnetickém poli bude slabší.

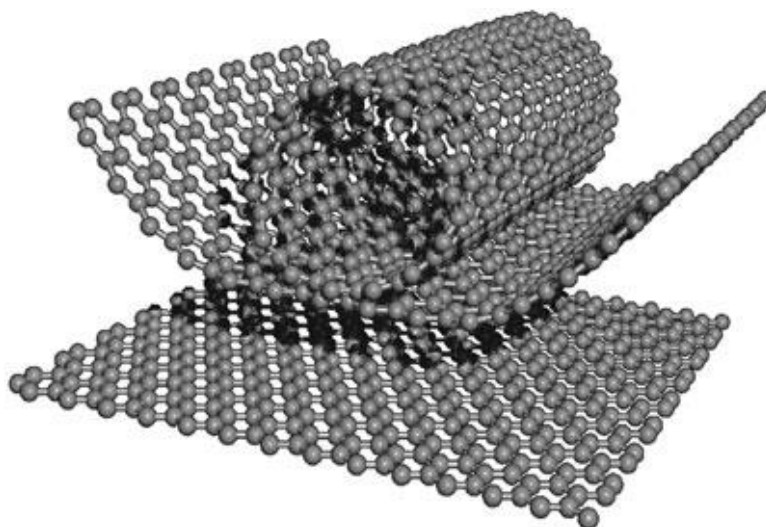


Obr. 3: Mössbauerova spektra prášků oceli CL50WS žíhaných při různých teplotách [10].

1.3 Uhlíkově nanostrukturovaný obal

1.3.1 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky (z angličtiny známé jako *carbon nanotubes*, zkráceně CNTs) jsou duté válcové útvary. Strukturou bychom CNTs mohli přirovnat ke srolovanému grafenu¹ (Obr. 4) zakončenému fullerenovým² vrchlíkem. Nanotrubičky mohou být jedностěnné (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNTs) nebo mnohostěnné (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNTs).



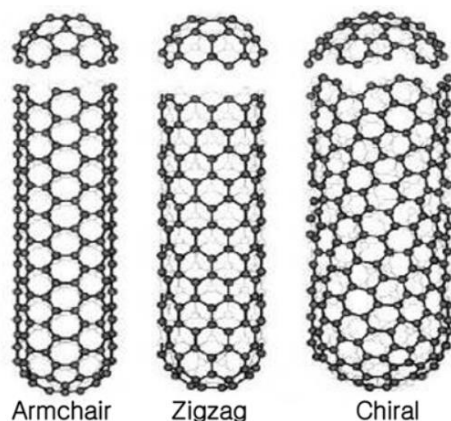
Obr. 4: Pomyslný vznik uhlíkové nanotrubičky [1].

Délka uhlíkových nanotrubiček dosahuje od sta nanometrů až po několik milimetrů. Průměr jednostíenné uhlíkové nanotrubičky bývá typicky několik jednotek nanometrů. Při větším průměru se tyto nanotrubičky stávají nestabilními, jejich struktura se hroutí a vytvářejí se grafitové vrstvy. Mnohostěnné nanotrubičky jsou zdánlivě tvořeny jednostíennými nanotrubičkami s různými průměry, které byly uspořádány do sebe. Jejich průřez potom tvoří soustředné kružnice, kde vnější průměr může dosahovat až stovek nanometrů. Mezi jednotlivými vrstvami mnohostěnné nanotrubičky působí van der Waalsovy síly, které drží jednotlivé vrstvy od sebe.

Uhlíkové nanotrubičky se dělí podle „úhlu srolování listu grafenu“ na tři typy, anglicky pojmenované [11]: *zigzag*, *armchair* a *chiral*. Tyto typy jsou znázorněny na Obr. 5.

¹ Grafen je jednovrstvá síť uhlíkových atomů uhlíku (grafitu) pospojovaná do tvaru pravidelných šestiúhelníků.

² Fulleren je uhlíková sféra poskládaná z pěti a šestiúhelníků. Nejznámější je fulleren C₆₀.



Obr. 5: Typy uhlíkových nanotrubiček [12].

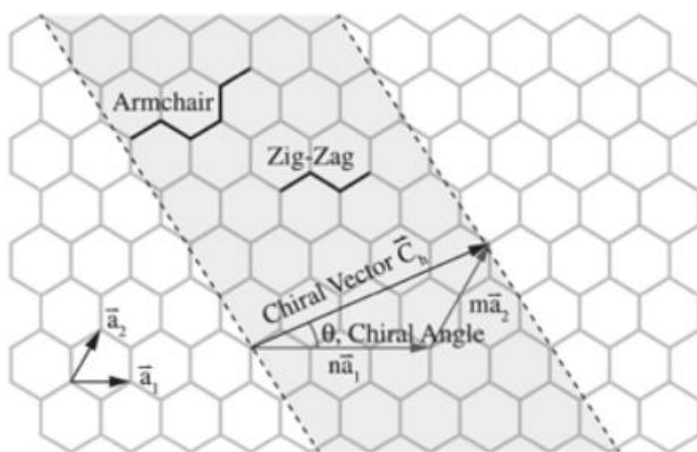
Pokud si vezmeme předlohu hexagonální mřížce grafenu, můžeme jednotlivé typy nanotrubiček popsat pomocí chirálního vektoru \mathbf{C} , který je znázorněn na Obr. 6. Ten je definován jako

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (1)$$

kde \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 jsou jednotkové vektory³ a dvojice (n, m) jsou celá čísla, která se nazývají chirálním indexem a platí, že $n \geq m$. Z této nerovnosti vyplývají dva krajní případy. V případě, kdy $n = m$, se výsledná struktura reprezentovaná takovým chirálním indexem nazývá *armchair*. Ve druhém případě, kdy n je libovolné celé číslo a $m = 0$, se výsledná struktura nazývá *zigzag*. Ostatní typy uhlíkových nanotrubiček se obecně nazývají *chiral*. Pro ty platí $n > m$. K jejich popisu zavádíme chirální úhel θ , který je sevřen mezi jednotkovým vektorem \mathbf{a}_1 a výsledným chirálním vektorem \mathbf{C} . Matematicky je vyjádřen jako

$$\cos \theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+nm+m^2}}. \quad (2)$$

Díky symetrické hexagonální mřížce nabývá chirální úhel hodnot mezi 0 a 30 stupni.



Obr. 6: Znáznornění popisu uhlíkových nanotrubiček pomocí chirálního vektoru [11].

³ Jednotkovým vektorem je zde myšlen vektor uvnitř jedné hexagonální buňky, kde jeho velikost je dána vzdáleností „prvního“ a „třetího“ uhlíku.

Hybridizace sp^2 vytváří jednu z nejpevnějších kovalentních vazeb. Atomy uhlíku tvořící nanotrubičky podléhají stejné hybridizaci a díky tomu nanotrubičky disponují velmi dobrou kombinací mechanických, tepelných a elektrických vlastností [5, 6, 7, 4]. Jejich vlastnosti jsou velmi často srovnávány s ocelí. Je známo, že hustota uhlíkových nanotrubiček je zhruba 6krát menší než hustota oceli, přitom Youngův modul nanotrubiček je několikrát vyšší, podle [11] hodnoty dosahují až 1 TPa. Další výhodou uhlíkových nanotrubiček je chemická stabilita vůči okolnímu prostředí na rozdíl od oceli, která potřebuje antikoroziční příměsi. Uhlíkové nanotrubičky mohou být vodivé nebo polovodivé. Tato vlastnost je závislá na orientaci chirálního vektoru. Pro vodivé nanotrubičky by potom mělo platit, jak uvádí v [13], že výraz $2n + m$ je dělitelný 3. Pro mnohostěnné nanotrubičky je dokonce možná kombinace vodivých a polovodivých vrstev, čehož se dá využít například v nanoelektronice. Podle [14] je teoretická tepelná vodivost uhlíkových nanotrubiček srovnatelná s tepelnou vodivostí diamantu. V reálném případě je to však složitější a mnoho publikací se zde rozchází, jelikož tepelná vodivost závisí nejen na směru šíření skrze nanotrubičky, ale také na jejich množství, typu (jednostěnné a mnohostěnné) a dalších příměsích, které se měření účastní. Naměřená tepelná vodivost většího množství (tzv. „bulku“) podélně natočených jednostěnných nanotrubiček uvedená v [14] byla větší než $220 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (při pokojové teplotě), což je zhruba 10x méně než tepelná vodivost diamantu. Tepelná vodivost příčně natočených (kolmo na osu nanotrubičky) byla ještě o řád nižší.

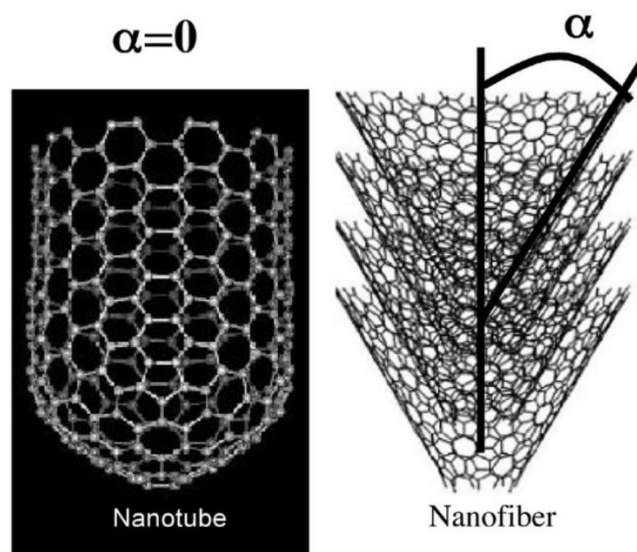
Pro využitelnost mikročástic, kterým je tato práce věnována, jsou podstatné především adsorpční vlastnosti. Ukázalo se [7], že uhlíkové nanotrubičky mají podobné vlastnosti jako aktivní uhlí, které se používá jako sorbent látek. Nanotrubičky mají velkou plochu povrchu (pro MWCTNs je specifická plocha povrchu mezi 40 a $800 \text{ m}^2/\text{g}$), což přispívá k jejich využití v této oblasti. Adsorpce neupravených uhlíkových nanotrubiček je podle [2] založena na nekovalentních vazbách, jako jsou vodíkové vazby, elektrostatické síly a van der Waalovy síly. Uhlíkové nanotrubičky aplikované jako adsorpční médium je však nutné upravit pro zvýšení jejich adsorpční účinnosti, a to zejména z důvodu velkého množství dalších uhlíkových struktur na povrchu a v okolí nanotrubiček, shlukování nanotrubiček do větších celků a nedokonalostí v jejich struktuře. Metody syntézy a úprav budou dále rozebrány v samostatném oddíle společně s blízkou skupinou uhlíkových nanovláken.

1.3.2 Uhlíková nanovlákná

Uhlíková nanovlákná (*carbon nanofibers*, CNFs nebo také *vapour grown carbon nanofibers*, VGCNFs) jsou duté nebo plné struktury postupně naskládáných kuželovitých útvarů, které tvoří dlouhé řetězce [15]. Jeden takový útvar je opět zdánlivě tvořen listem grafenu. Oproti uhlíkovým nanotrubičkám nejsou však nanovlákná zakončena fullerenovými vrchlíky. Zakončení uhlíkových nanovláken je tvořeno amorfním uhlíkem nebo vrchlíkem, který kopíruje povrch

pohlčené katalytické částice. Velikost uhlíkových nanovláken je srovnatelná s velikostmi mnohostěnných uhlíkových nanotrubiček.

Výsledná struktura nanovláken je charakterizována pomocí vrcholového úhlu kužele α , který je znázorněn na Obr. 7. V případě, že by daný úhel byl nulový, je výsledná struktura válcového charakteru a mohla by být ztotožněna s uhlíkovou nanotrubičkou. Tím pádem by uhlíková nanovláknina představovala obecnější trubicovité struktury uhlíku, do kterých bychom mohli zařadit i uhlíkové nanotrubičky [16].



Obr. 7: Porovnání uhlíkové nanotrubičky a nanovláknina [17].

Uhlíková nanovláknina jsou velikostně srovnatelná s mnohostěnnými uhlíkovými nanotrubičkami. Povrch uhlíkových nanovláken je tvořen mikropóry a mezopóry, díky tomu, podle [15], dosahuje specifická plocha povrchu hodnot do 300 m²/g. Mechanické vlastnosti nanovláken nedosahují takových kvalit jako u nanotrubiček, a to zejména z důvodů nekovalentních vazeb mezi jednotlivými vrstvami. Youngův modul pružnosti se pohybuje mezi 228 a 724 GPa [18]. Uhlíková nanovláknina jsou převážně vodivá, kde velikost elektrické vodivosti je závislá na tvaru uhlíkových nanovláken.

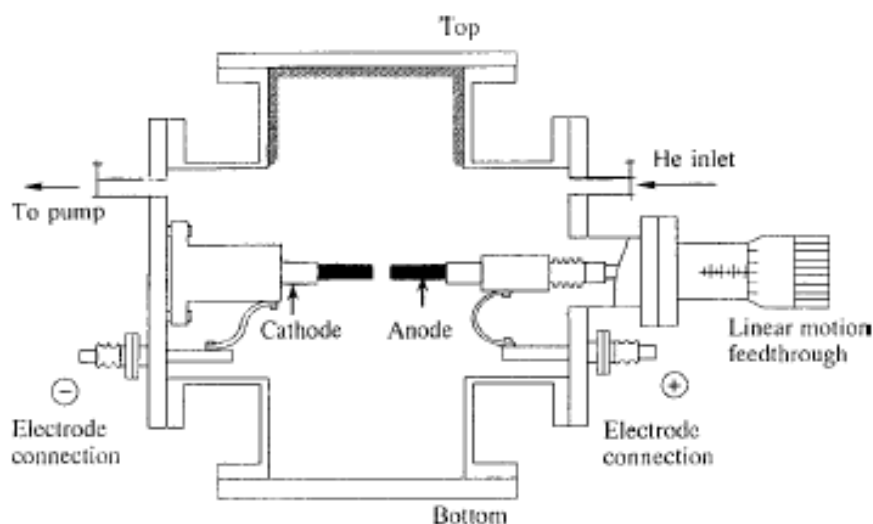
2 Syntéza uhlíkových nanostruktur

2.1 Metoda obloukového výboje

První syntézu uhlíkových nanotrubiček provedl S. Iijima právě metodou obloukového výboje. Obloukový výboj (angl. *Arc discharge*, AD) je elektrický proud v plynu nebo kapalině, který je tvořen nabitými částicemi (elektrony a ionty). Metoda obloukového výboje primárně slouží pro produkci uhlíkových nanotrubiček a fullerenů. Celý proces tvorby uhlíkových nanotrubiček probíhá uvnitř reakční komory, ve které jsou umístěny dvě tvarově upravené elektrody. První

pohyblivá elektroda, anoda, je grafitová tyč dopovaná katalyzátorem. Jako katalyzátor zde i v ostatních metodách syntézy slouží přechodný kov, nejčastěji potom železo, kobalt nebo nikl. Druhou statickou elektrodou, katodou, je potom čistá grafitová tyč, která bývá chlazená a na jejímž povrchu se vytváří uhlíkové struktury. Syntéza probíhá v prostředí inertních plynů (např. N_2 , Ar, He, $H_2 + He$) nebo kapalin (např. deionizovaná voda). Schéma aparatury je znázorněno na Obr. 8.

Obloukový výboj vzniká při relativně nízkém napětí (15 – 30 V), ale vysokém proudu (50 – 100 A), který je doprovázen vysokou teplotou [19]. Proces tvorby uhlíkových nanotrubiček pomocí obloukového výboje je následující. V první fázi po zapnutí generátoru proudu jsou elektrody dostatečně vzdáleny, přičemž nevzniká obloukový výboj. Dále je pohyblivá anoda přibližována ke katodě a v určité vzdálenosti vzniká obloukový výboj. Pro řádnou syntézu je potřeba udržovat nefluktující obloukový výboj, proto se nejčastěji využívá generátor stejnosměrného kontinuálního proudu. Teplota během syntézy může dosahovat až 6000 K. Při této teplotě dochází k sublimaci uhlíkového prekursoru i katalyzátoru. Sublimované atomy jsou následně usměrněny proudem nabitých částic směrem ke katodě. Na katodě, a případně na okolních stěnách reakční komory, atomy katalyzátoru a uhlíku kondenzují ve formě částice tekutých karbidů kovu [4, 19]. Dále dochází k přesycení této částice uhlíkem, který se začne vylučovat v podobě rostoucí uhlíkové nanotrubičky. Proces růstu nanotrubiček za přítomnosti katalytického kovu je dále zmíněn u metody chemické depozice z plynné fáze (CVD).



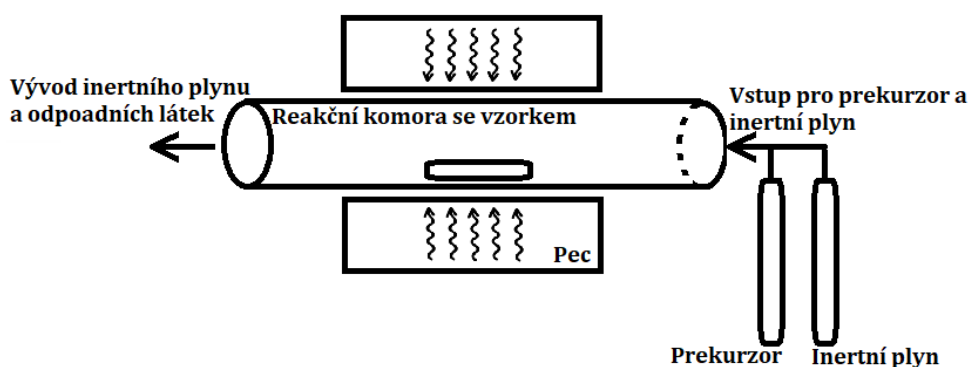
Obr. 8: Schéma aparatury pro syntézu uhlíkových struktur obloukovým výbojem [4].

Během syntézy se netvoří pouze uhlíkové nanotrubičky, ale také další uhlíkové struktury jako například fullereny, uhlovodíkové řetězce (v případě, že je použita H_2 atmosféra [19]) nebo amorfni uhlík. Díky této metodě je možná produkce kvalitních uhlíkových nanotrubiček, avšak v omezeném množství. Průměrná výtěžnost čistých uhlíkových nanotrubiček je v rozmezí 2 až 4 g/h.

2.2 Metoda chemické depozice z plynné fáze

Nejčastěji využívanou metodou pro syntézu uhlíkových nanotrubiček a nanovláken je chemická depozice z plynné fáze. Tato metoda je v porovnání s metodou laserové ablace a obloukového výboje jednodušší a ekonomicky příznivější, avšak výsledný produkt nedosahuje takové kvality struktur.

Proces tvorby uhlíkových nanotrubiček a nanovláken opět probíhá v reakční komoře, kde se předem umístí substrát, což je pevná látka, která slouží jako podložka pro výsledný produkt, a katalyzátor, který je pro zvýšení tvorby uhlíkových nanotrubiček a nanovláken nezbytný. Jak již bylo zmíněno i zde se jedná zejména o katalytické částice přechodných kovů, jako je železo, kobalt nebo nikl. Po dosažení požadovaných experimentálních podmínek je do reakční komory dávkován prekurzor. Jako prekurzor se nejčastěji využívají uhlovodíkové deriváty ve skupenství plynném nebo kapalném, které jsou následně přeměněny na skupenství plynné. Vedle prekurzoru je do reakční komory také vháněn inertní plyn, který zabraňuje nežádoucím oxidačním procesům během syntézy, omezuje rychlost chemické reakce (ředěním plynného prekurzoru s inertním plynem) a odnáší odpadní látky z reakce. Aparatura pro CVD metodu je znázorněna na Obr. 9.



Obr. 9: Schéma aparatury CVD.

Tvorba uhlíkových nanotrubiček není přímo známa, avšak existuje několik modelů, které se snaží vysvětlit proces jejich růstu. Nejrelevantnějším modelem je proces tvorby podobný VLS⁴ syntéze, který se používá i pro popis růstu uhlíkových nanovláken. Následující popis je převzat z [16], jeho průběh je také dále znázorněn graficky na Obr. 10.

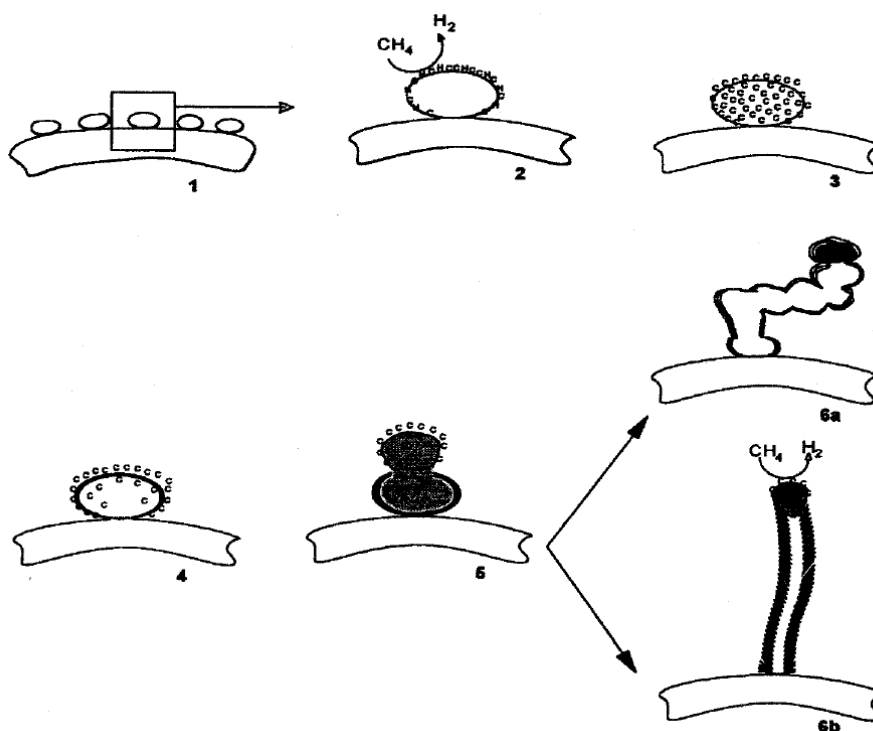
⁴ Vapour-liquid-solid syntéza je metoda založená na tvorbě jednodimenzionálních struktur z plynného prekurzoru skrze tekutou katalytickou částici. Podrobnější růstový proces je dále popsán v textu.

V [16] pracovali s magnetickými niklovými částicemi různých velikostí (do 100 nm) a methanem. Proces růstu uhlíkových nanovláken byl sledován pomocí vibračního magnetometru, který zaznamenal změnu magnetizace katalytických částic při tvorbě nanovláken. Z výsledků experimentální činnosti byl vytvořen následující růstový proces. V první fázi procesu růstu nanovláken dojde k adsorpci prekurzoru na povrchu katalytické částice a k následné dekompozici prekurzoru na uhlík a vodík. Ve druhé fázi dochází k desorpci vodíku z povrchu katalytické částice a k rozpuštění uhlíku za vzniku metastabilního karbidu niklu. Dále dochází k nasycení katalytické částice uhlíkem a karbid niklu se opět rozkládá na uhlík a nikl. Ve třetí fázi dochází k formování uhlíkových vrstev z vyloučeného uhlíku. Postupně se utvářejí vrstvy uhlíku⁵, které tlačí na katalytickou částici a vytlačí ji do volného prostoru, přičemž se předpokládá, že se katalytická částice za daných podmínek chová jako tekutina. Jakmile se částice dostane mimo uhlíkovou obálku, dochází k další adsorpci prekurzoru a růst uhlíkového nanovlákná pokračuje. Celý proces je ukončen v momentě, kdy je katalytická částice pohlcena nebo v momentě, kdy katalytická částice odpadne.

Proces růstu je závislý zejména na velikosti katalytické částice, teplotě a množství prekurzoru. S rostoucí velikostí částice roste šířka nanovlákná a klesá rychlost délkového růstu. Při pomalejším růstu nanovlákná dochází k většímu počtu deformací a v závislosti na množství přivedeného uhlíku do okolí katalytické částice může dojít k rychlému pohlcení částice uvnitř nanovlákná. Dalším významným faktorem je teplota. Pro tvorbu nanovláken je nutné dosáhnout teploty, při které bude probíhat rozklad složitějších uhlovodíkových derivátů na krátké lineární řetězce [20] a následná chemická reakce mezi katalytickou částicí a uhlíkovým derivátem.

V publikaci [16] zjistili, že se zvyšující se teplotou se zrychluje růst nanovláken a vzniklá nanovlákná jsou užšího průměru. Uvážíme-li tyto faktory, potom výsledná struktura, při dostatečně vysoké teplotě, malé velikosti katalytických částic a vhodné volbě prekurzoru, měla mít válcovitý charakter podobný uhlíkovým nanotrubičkám.

⁵ Jakmile se utvoří první uhlíková vrstva, začíná se tvořit další, která je mezi první vrstvou a katalytickou částicí. Takto postupně vytvořené vrstvy potom tlačí na katalytickou částici.

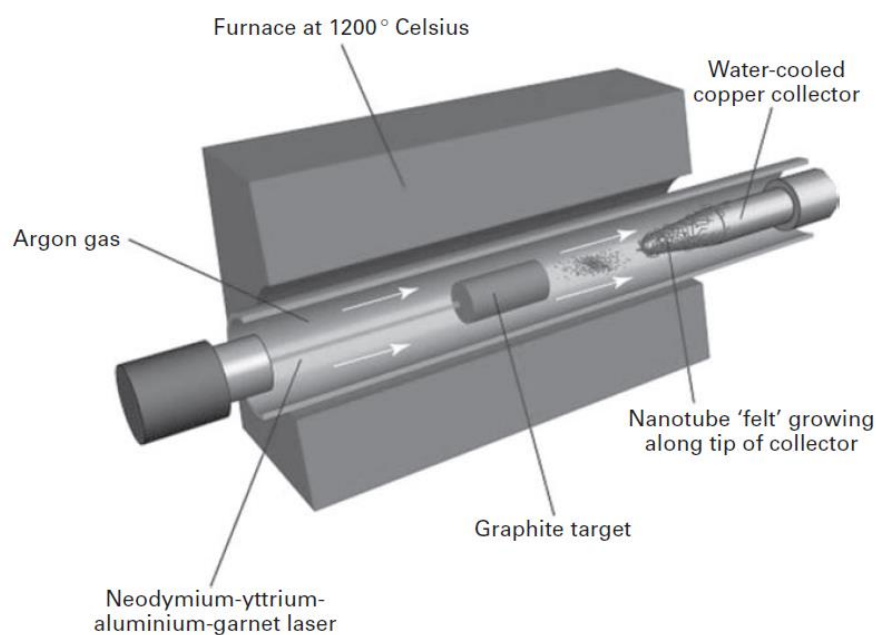


Obr. 10: Proces tvorby nanovláken. 1) Katalytická částice na podložce, 2) adsorpce prekursoru na povrchu katalytické částice, 3) tvorba karbidů, 4) utváření uhlíkové obálky, 5) vytlačení katalytické částice a adsorpce dalšího prekursoru, 6a) pomalý „krokový“ růst nanovláčka, 6b) rychlý kontinuální růst nanovláčka [16].

2.3 Metoda laserové ablace

Třetí využívanou metodou pro produkci především uhlíkových nanotrubiček je metoda laserové ablace, která byla prvně publikována v roce 1995 týmem vědců z William Marsh Rice University [21]. Tato metoda se částečně podobá produkci uhlíkových nanotrubiček pomocí obloukového výboje, proto zde bude zmíněna jen krátce.

Princip metody laserové ablace spočívá ve vaporizaci uhlíkového prekursoru dopovaného katalytickým kovem. Atomy uvolněné z prekursoru jsou odvedeny proudem inertního plynu na kolektor, kde kondenzují. V [21] je kolektor tvořen měděným vodou chlazeným válcem, na jehož povrchu kondenzují sublimované atomy a vytváří uhlíkové struktury obdobně jako v metodě obloukového výboje. Celý proces opět probíhá v reakční komoře za doprovodu mírně sníženého tlaku inertní atmosféry. V [21] jako reakční komora sloužila křemenná trubice uložená v podélné peci, která byla vyhřívána na 1200 °C a pro vaporizaci prekursoru byl použit Nd:YAG laser. Tato experimentální aparatura je znázorněna na Obr. 11.



Obr. 11: Schéma syntézy metodou laserové ablace [4].

Metoda laserové ablace dosahuje obdobných výsledků jako metoda obloukového výboje [4]. Uhlíkové nanotrubičky syntetizované těmito metodami jsou kvalitní, avšak jejich výtěžnost je nízká. Jak již bylo několikrát zmíněno, pro tvorbu uhlíkových nanotrubiček je zřejmě podstatná přítomnost katalyzátoru. Jakmile zde katalyzátor chybí, dochází k tvorbě jiných uhlíkových struktur.

3 Úprava uhlíkových nanostruktur

Po provedené syntéze uhlíkových nanotrubiček a nanovláken je potřeba provést řadu úprav pro odstranění nečistot v podobě ostatních uhlíkových struktur, které během syntézy vznikly a dále úpravy spojené s jejich využitím. Tyto metody je možné rozdělit na metody fyzikální a chemické, avšak většina úprav je kombinací obou metod.

3.1 Fyzikální metody

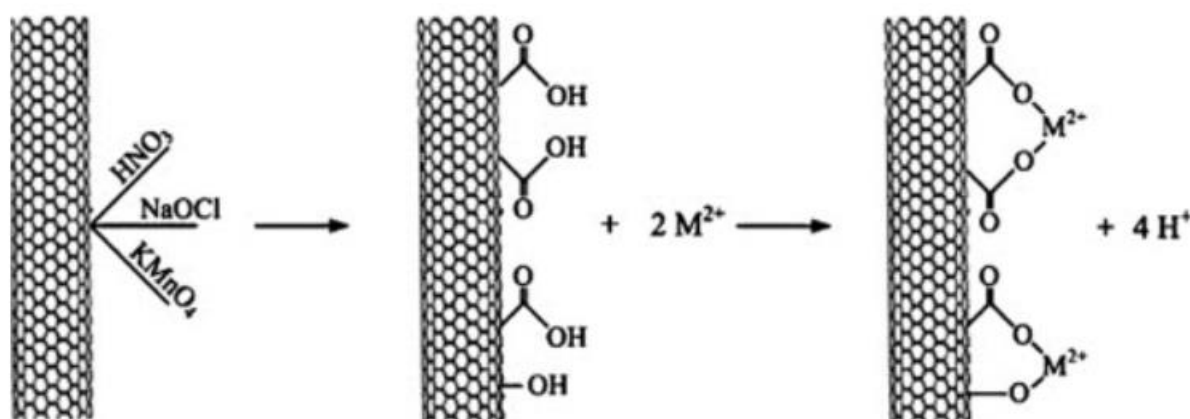
Fyzikální metody slouží k separaci uhlíkových nanotrubiček a nanovláken, které mají tendenci shlukovat se do větších celků, k separaci od nežádoucích struktur a k úpravě jejich strukturních defektů. Jestliže nanotrubičky a nanovláčka tvoří klastry (jsou shluklé dohromady), jejich mimořádné vlastnosti se neprojeví tak, jak by měly. Proto jsou zde fyzikální metody jako ultrazvuková separace ve vodné disperzi, separace pomocí sít a odstředivek, pomocí kterých je možné nanotrubičky a nanovláčka separovat. Nejúčinnější je ultrazvuková separace, která bývá doprovázena chemickou úpravou povrchu, která zabrání opětovnému shlukování uhlíkových

nanotrubiček a nanovláken vytvořením funkčních skupin na jejich povrchu a případně slouží k účinnějšímu odstranění ostatních struktur.

V případě oprav strukturních defektů se využívá žíhání za vysoké teploty. Nejčastějšími defekty je výskyt pentagonů a heptagonů v hexagonální mřížce, které zapříčiňují kroucení nanotrubiček. Žíhání za vysoké teploty slouží také k úpravě nedokonale uzavřených nanotrubiček, kde se místo fullerenového vrchlíku vytvořila vrstva amorfního uhlíku, který je navázaný na volné vazby nedokonale uzavřené nanotrubičky.

3.2 Chemické metody

Chemické metody mají za úkol odstranění nečistot z povrchu, odstranění katalytické částice, která byla pohlcena nanotrubičkou a dále adici nových komponent k povrchu (Obr. 12). Mezi chemické metody se řadí zejména úpravy pomocí kyselin. Během interakce kyselin s nanotrubičkami dochází v první fázi k odstranění povrchových nečistot a dále k tvorbě nových vazeb, většinou v podobě karbonylových, karboxylových a hydroxidových skupin. S vytvořením nové funkční skupiny na povrchu nanotrubiček dochází k vazebným změnám ve struktuře nanotrubiček [3].



Obr. 12: Znárodnění procesu úpravy uhlíkových nanotrubiček a sorpce iontů těžkých kovů (M^{2+}) [22].

Díky těmto funkčním skupinám je omezeno shlukování nanotrubiček. Vytvořené funkční skupiny je možné využít také jako pojivo pro další řetězce. Řetězení dalších skupin na nanotrubičky se využívá především v lékařství, pro ochranu životního prostředí a pro analytické účely. Zde se dále budeme zabývat aplikací pro ochranu životního prostředí.

Nanotrubičky, nanovlákná a aktivní uhlí je možné využít jako sorbent se speciálně upraveným povrchem pro snížení množství toxických látek v přírodě, kterými jsou například pesticidy, herbicidy nebo ionty těžkých kovů. V případě pesticidů a herbicidů je sorpce složitější, jelikož samotné pesticidy jsou mnohdy velmi složité chemické řetězce, které je možné účinně zachytit pouze určitou funkční skupinou. Proces záchytu iontů těžkých kovů je založen na

vytěsnění vodíkových kationtů z funkčních skupin nebo na nekovalentních vazbách, jako jsou vodíkové vazby, elektrostatické síly a van der Waalsovy síly. Právě nekovalentní vazby mimo jiné zapříčiňují shlukování neupravených uhlíkových nanostruktur. V Tabulka 3 jsou uvedeny příklady publikací, které se zabývají problematikou adsorpce iontů těžkých kovů.

Tabulka 3: Přehled publikací využívaných CNTs jako sorbent iontů těžkých kovů a jejich dosažené maximální adsorpční kapacity při daném pH.

Adsorbát	Prostředí	Použitá úprava adsorbentu	Adsorpční kapacita [mg g ⁻¹]	Specifická plocha povrchu [m ² g ⁻¹]	pH	Reference
Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺	Vodný roztok	MWCNTs + HNO ₃ (c=8 mol/l), 12 h, RT	2,50 - 3,50	40 - 600	8,0 - 9,0	[23]
Pb ²⁺	Vodný roztok	MWCNTs + conc. HNO ₃ , 2 h, 120 °C	59,00	162	5,0	[24]
Cr ⁶⁺	Vodný roztok	Bez úprav.	1,00	156	3,0 - 4,0	[25]
Au ³⁺	Vodný roztok	MWCNTs + conc. HNO ₃ , 1 h, 100 °C MWCNTs + 5-Bromo-PADAP.	4,15	-	5,0 - 8,0	[26]
Cd ²⁺	Vodný roztok	CNTs + KMnO ₄ , 3 h, 80 °C	11,00	122	5,0	[27]

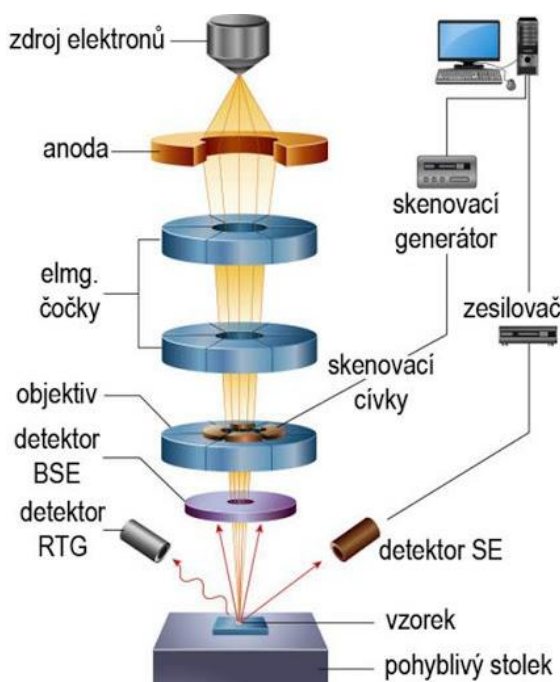
Všechny produkty z uvedených publikací, které prošly chemickou úpravou, byly dále proplachovány deionizovanou vodou do neutrálního pH a dále vysušeny. V uvedených publikacích se shodují, že adsorpční kapacita je závislá na pH prostředí, ve kterém pracují. V Tab. 3 jsou uvedeny hodnoty maximální adsorpční kapacity při daném pH. Dalším problémem je separace sorbentu z prostředí. Předpokládá se, že naše mikročástice budou snadněji separovatelné díky magnetickým vlastnostem ocelového jádra. Posledním významným problémem byla zmíněna nízká selektivita vůči ostatním látkám v prostředí, což snižuje adsorpční kapacitu iontů těžkých kovů.

4 Charakterizační metody finálního produktu

4.1 Elektronová mikroskopie

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) se řadí do kategorie rastrovacích mikroskopů. Rastrovací mikroskop skenuje vzorek postupně řádek po řádku tak, jako kdybychom četli slova v

knize. Tento typ elektronového mikroskopu umožňuje získat informace o morfologii a složení povrchu vzorku. Skenovací elektronový mikroskop [28] je rozdělen do tří hlavních částí: zdroj elektronů, urychlovací a fokusační systém a komora se vzorkem a detektory. Každá z částí je evakuována pro snížení rozptylu urychlovaných elektronů na volných částicích. Soustava skenovacího elektronového mikroskopu je znázorněna na Obr. 13.



Obr. 13: Soustava skenovacího elektronového mikroskopu [29].

Zdroj elektronů

Jako zdroj elektronů slouží elektronové dělo, což je katoda na konci zapravená do špičky. Takový tvar katody zajišťuje tenký svazek elektronů, který slouží k jednodušší fokusaci elektronového svazku a lepšímu rozlišení obrazu. Emise elektronů z katody je možné dosáhnout různými metodami, např. termoemisí elektronů z wolframového vlákna. V procesu termoemise je katoda zahřívána na vysokou teplotu. To způsobí uvolňování valenčních elektronů z atomů, elektrony jsou pak vytrženy z povrchu katody elektrickým napětím do evakuovaného prostoru. Elektrické napětí je možné během práce s mikroskopem upravovat, hodnoty se typicky pohybují mezi 3 a 30 kV. Množství uvolněných elektronů závisí na teplotě katody a proudu jí protékající.

Urychlovací a fokusační systém

Jakmile elektrony opustí katodu, jsou napětím urychlovány směrem ke kruhové anodě. Elektrony dále procházejí skrze magnetické čočky, které slouží k fokusaci jejich svazku. Skenovací elektronový mikroskop, jak již bylo zmíněno, se řadí mezi rastrovací elektronové mikroskopy,

proto je zde ještě soustava skenovacích cívek, které mají za úkol zalamovat svazek elektronů. Díky tomu můžeme skenovat větší plochu vzorku.

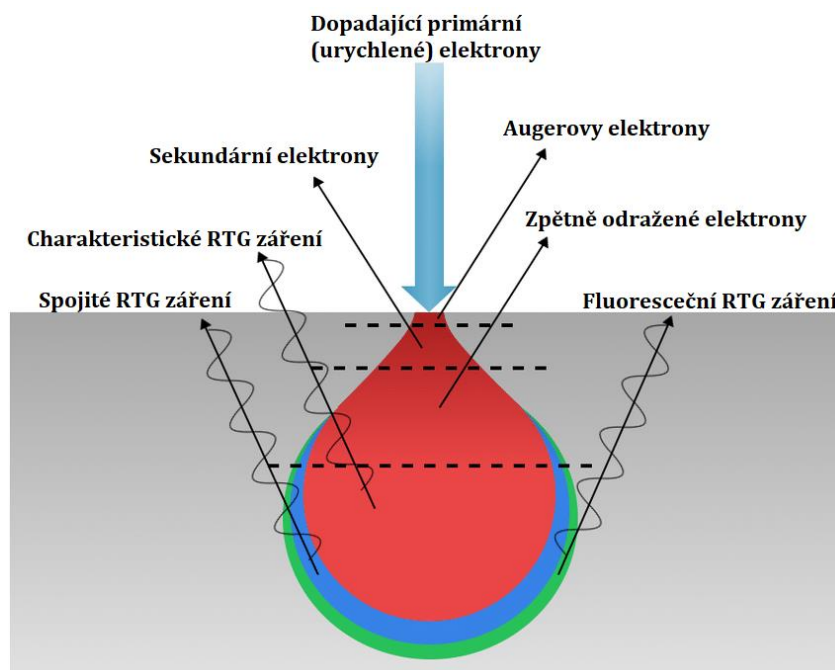
Komora se vzorkem a detektory

Předešlé části elektronového mikroskopu jsou nepřetržitě pod vakuem. Mezi komorou se vzorkem a předešlými částmi je přepážka, která odděluje tyto části v momentě, kdy je do mikroskopu potřeba vložit vzorek. Vzorek se vkládá na stolec, tzv. stage, díky kterému je možné se vzorkem pohybovat. V komoře jsou umístěny i detektory pro různé typy záření a částice. Nejčastějšími detektory jsou detektor sekundárních elektronů, detektor zpětně odražených elektronů a detektor charakteristického RTG záření. Každý z detektorů je specificky umístěn pro maximální detekci záření a částic.

Detekovatelné částice a záření

Energie urychlených elektronů je dostačující pro interakci s povrchovými atomy vzorku a s atomy v hloubce až několika mikrometrů pod povrchem. Ze vzorku jsou poté emitovány různé typy částic a záření, které je možné detekovat. Oblast interakce urychlených elektronů se vzorkem je znázorněna na Obr. 14.

Oblast povrchových atomů, cca do 10 nm, je oblast, kde dochází ke vzniku sekundárních elektronů. Sekundární elektrony jsou původní elektrony vzorku, které byly vyraženy primárními urychlenými elektrony při dopadu na vzorek. Kinetická energie sekundárních elektronů je na rozdíl od primárních urychlených elektronů malá (do 50 eV). Sekundární elektrony nesou topografickou informaci o povrchu. Dalším typem částic jsou zpětně odražené elektrony (BSE), což jsou primární urychlené elektrony, které se dostaly ven ze vzorku pružným rozptylem. Energie zpětně odražených elektronů závisí na velikosti jader atomů ve vzorku, na kterých došlo k pružnému rozptylu. Čím jsou tato jádra větší, tím mají elektrony vyšší energii, což se projeví světlostí obrazu. Zpětně odražené elektrony se mohou využít k získávání informací o topografii povrchu, krystalické struktuře a složení vzorku. Velmi užitečnou informaci také podává charakteristické rentgenové záření, které vzniká především v hlubší části vzorku (ve vzdálenosti 10 nm až několik μm pod povrchem vzorku). Když primární elektron vyrazí elektron z atomu na nižší energetické hladiny, dojde k zaplnění prázdného místa jiným elektronem z vyšší energetické hladiny. Při přeskoku na nižší hladinu dojde k vyzaření fotonu, který je charakteristický pro daný atom a jeho hladinový přeskok. Pokud tyto fotony zachytíme, můžeme zjistit chemické složení materiálu a případně lokalizovat různé složky ve vzorku.



Obr. 14: Interakce vzorku s elektronovým svazkem, které je doprovázeno emisí různých typů částic a záření. Převzato a upraveno podle [30].

4.2 Měření specifické plochy povrchu metodou BET

Tato metoda slouží ke studiu plochy povrchu práškových a porézních materiálů, které mají velkou plochu povrchu. Specifickou plochou povrchu se potom rozumí plocha povrchu vztažená na jednotku hmotnosti studovaného vzorku, typicky m^2/g . Plocha povrchu se zde neměří přímo. Využívá se přepočtu přes tlak plynu v uzavřené nádobě [31], který přišel se vzorkem do styku. Další možností této metody je měření porozity částic, což je množství pórů na jednotku objemu studovaného materiálu.

Významnou roli hrají již zmíněné póry na povrchu částic, díky kterým je povrch mnohem větší [31]. Dalším velmi významným faktorem jsou tvary⁶ jednotlivých pórů, které ovlivňují naměřené hodnoty. Obecně, vnější pór je nerovnost na povrchu částice, jehož hloubka je větší jak šířka. Póry dělíme do 3 skupin:

Makropóry – póry větší než 50 nm,

Mezopóry – póry v rozmezí 2 až 50 nm,

Mikropóry – póry menší než 2 nm.

Plocha povrchu částic je měřena rozdílem tlaků během adsorpce a desorpce plynu na povrch zkoumaných částic při stálé teplotě. Adsorpce plynu znamená přilnutí plynu na povrch studovaného vzorku, desorpce je potom uvolnění plynu z jeho povrchu. Studovaný vzorek, na

⁶ Póry mohou mít například tvar válce, písmene V nebo koule s úzkým hrdlem.

kterém dochází k adsorpci plynu, nazýváme adsorbent. Adsorbovaný plyn je nazýván adsorbát. Jako adsorbáty se používají inertní plyny při teplotě rovnovážného stavu kapalné a plynné fáze [31, 32]. Často využívaným je například dusík N_2 .

Mezi adsorbátem a adsorbentem dochází k vytváření různě silných vazeb, které obecně rozdělujeme na fyzikální a chemické [31, 33]. Fyzikální adsorpci plynu, *fyzisorpcí*, se rozumí děj, při kterém je adsorbát vázán slabými silami k povrchu adsorbentu, např. Van der Waalsovými silami. Energie této vazby nabývá hodnot do 50 kJ mol^{-1} . Během fyzisorpce vznikají multivrstvy adsorbátu na povrchu studovaného vzorku. Díky slabým interakcím mezi adsorbátem a adsorbentem je tento děj velmi rychlý a vzorek po měření zůstává v původním stavu. Chemická adsorpce plynu, *chemisorpce*, je děj, při kterém vzniká chemická vazba mezi adsorbátem a adsorbentem. K vytvoření chemické vazby je potřeba překonat vazebnou aktivační energii. Adsorpční energie potřebná na vznik chemické vazby se pohybuje mezi 50 a 400 kJ mol^{-1} . To nastává například v případech, kdy studovaný vzorek má na svém povrchu místa se zvýšenou afinitou. Na rozdíl od fyzisorpce je tento děj nevratný a jeho rychlost závisí na vnějších podmínkách. Během chemisorpce se tedy může vytvořit pouze jedna silně vázaná vrstva molekul plynu na povrchu studovaného vzorku.

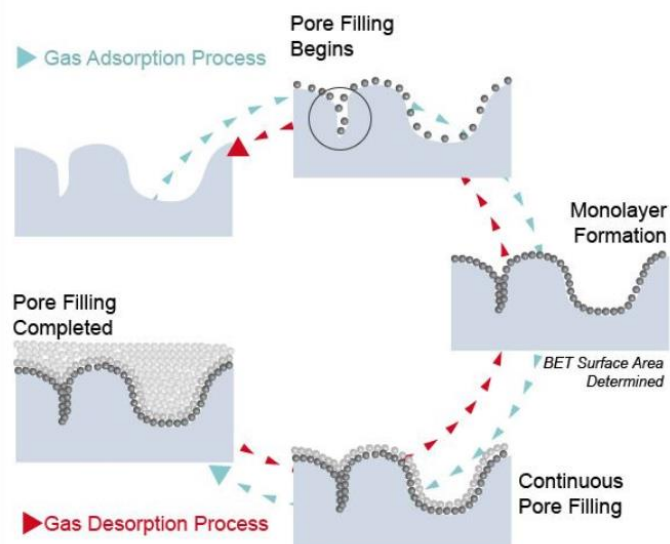
Metoda BET je způsob měření plochy povrchu s využitím vícevrstvé fyzisorpce molekul plynu na povrchu studovaného vzorku za nízkých teplot a tlaků [31]. Pro dusík N_2 je teplota 77 K a tlak (uvedeno v hodnotách relativního tlaku⁷) v rozmezí $0,05$ až $0,35$. Aparatura je sestavena z tlakoměrů připojených na přestupnou nádobu s přesným objemem (manifold), uzávěrů pro přívod a odvod plynu, kyvetou s chladícím systémem a vakuové vývěvy [32].

Základní průběh statické BET metody spočívá v sekvenčním zvyšování tlaku adsorbátu⁸ v evakuované kyvetě se vzorkem⁹. Při zvýšení tlaku v kyvetě dochází k adsorpci plynu na povrchu vzorku. Jakmile se hodnota tlaku ustálí, tzn. vznikne rovnováha mezi adsorbovanou vrstvou a plynnou fází, změří se tlak a dále se proces zvyšování tlaku opakuje. Následně je z aparatury desorbovaný plyn sekvenčně odčerpáván, přičemž jsou opět zaznamenány hodnoty tlaků. Proces je znázorněn na Obr. 15. Celý proces probíhá při stálé teplotě. Výsledné hodnoty množství adsorbovaného plynu na povrchu vzorku při různých tlacích plynu jsou graficky znázorněny v podobě adsorpční izotermy [31].

⁷ Relativní tlak je naměřený tlak vzhledem k tlaku nasycených par (saturační tlak).

⁸ Tlak plynu v kyvetě je navyšován v několika krocích. Prvně se do přestupné nádoby s definovaným objemem pustí plyn a změří se tlak. Dále se otevře ventil do kyvety. Po vyrovnání tlaků mezi přestupnou nádobou a kyvetou se opět změří tlak a ventil uzavře. Následuje zvýšení tlaku plynu v přestupné nádobě a cyklus se opakuje.

⁹ Vzorek je nejprve zbaven nečistot suchým proudem inertního plynu nebo zahřátím na vyšší teplotu.



Obr. 15: Proces adsorpce (světle modrá) a desorpce (červená) plynu na povrchu studovaného vzorku [34].

4.3 Mössbauerova spektroskopie

Další charakterizační metodou, kterou je možné využít pro studium některých materiálů, je Mössbauerova spektroskopie. Tato metoda poskytuje informace o struktuře, valenčních stavech a magnetických vlastnostech látky. Základem Mössbauerovy spektroskopie je Mössbauerův jev, který je založen na bezodrazové rezonanční absorpci a emisi záření gama [35].

Díky rekordnímu energetickému rozlišení Mössbauerova spektroskopie dovoluje pozorovat hyperjemné posuny a štěpení jaderných energetických hladin. Jaderné energetické hladiny se mění v důsledku hyperjemných interakcí jádra s elektrickým a magnetickým polem v jeho okolí.

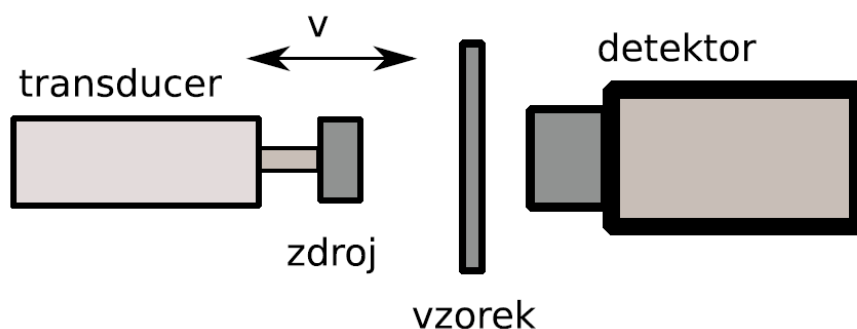
Hyperjemné interakce jádra s okolními elektrony a ionty jsou elektromagnetické interakce, které zapříčiňují změny v jaderných hladinách. Díky těmto změnám můžeme získat užitečné informace o studovaném vzorku. Hlavními parametry Mössbauerovských spekter souvisejícími s hyperjemnými interakcemi jsou:

Izomerní posun souvisí s elektrostatickou interakcí mezi jádrem a elektrony s-sloupek, přičemž vzniká posun spektrální čáry absorbéru vzhledem ke zdroji záření [36].

Kvadrupólové štěpení je rozštěpení spektrálních čar v důsledku sférické nesymetrie jader. V kvantové mechanice můžeme jádra popsat kvadrupólovým momentem. V případě, že je jádro sféricky symetrické, tak je kvadrupólový moment roven nule. Pokud tomu tak není, potom je kvadrupólový moment nenulový, přičemž dochází k interakci s elektrickým polem v okolí jádra, která se projeví štěpením energetických hladin. Energetické hladiny se štěpí v závislosti na kvantových číslech energetických hladin jádra [36].

Magnetické štěpení vzniká za předpokladu, že na jádro s magnetickým momentem působí stacionární magnetické pole. Podle Zeemanova jevu se rozštěpí energetické hladiny základního a excitovaného stavu. Počet hladin, na které se daný stav rozštěpí, je dán jednoduchým vztahem $2I + 1$, kde I je spin daného stavu. Dovolené energetické přechody mezi rozštěpenými hladinami jsou omezeny pouze na ty, které mají rozdíl magnetických kvantových čísel 0 nebo ± 1 . Tyto přechody jsou zaznamenány v podobě spektrálních čar. Rozdíl v intenzitách spektrálních čar je dán rozdílnou pravděpodobností příslušného přechodu [36].

Nejčastějším typem podle [35] je Mössbauerova spektroskopie v transmisní geometrii (Obr. 16). Zařízení se skládá ze tří částí: *Transducer* je zařízení s kmitajícím držákem, na který je umístěn zdroj záření. Úkolem tohoto zařízení je Dopplerovská modulace energie emitovaného záření gama. Takové záření dále prochází přes statický absorbér, který je tvořen studovaným vzorkem. Zde se absorbují pouze ty fotony, které mají stejnou energii, jako je energie přechodu ze základního do excitovaného stavu látky. Detektorem je registrován počet prošlých fotonů absorbérem (vzorkem) v závislosti na relativní rychlosti pohybu zářiče vůči absorbéru. Tato závislost je nazývána Mössbauerovým spektrem. Příkladem Mössbauerových spekter může sloužit Obr. 3.



Obr. 16: Schéma transmisní Mössbauerovy spektroskopie [35].

Experimentální část

5 Materiály a metodika

5.1 Seznam použitých materiálů

- Hot-work steel 1,2709 (CL 50WS). Složení uvedeno v části 1.2.
- Toluén (Penta s.r.o.)

5.2 Seznam použitých přístrojů

- Pec s křemennou reakční komorou Nabertherm furnace, injekčním dávkovačem Ne-1000, tlakoměrem IMI Norgren 18-013-989 a vakuovou vývěvou Pfeiffer Vacuum Duo Line Duo 6
- Analytické váhy Kern (model ABJ 220-4NM)
- Skenovací elektronový mikroskop VEGA3 LMU s katodou LaB₆, detektorem sekundárních elektronů Everhart-Tornley type (TESCAN) a detektorem rentgenového záření XFlash silicon drift detector 410-M (Bruker Nano GmbH)
- Metoda BET – Adsorpční analyzátor Autosorb iQ
- Mössbauerův spektrometr – Spektrometr vlastní výroby, který byl popsán v článku [37] a dále zpracování dat proběhlo pomocí softwaru Mosswin 4.0 [38]

5.3 Syntéza částic

Pro syntézu mikročástic byla zvolena metoda chemické depozice z plynné fáze (dále jen CVD), a to především z důvodu požadované morfologie částic. Při syntéze metodou laserové ablace nebo obloukového výboje totiž dochází k vaporizaci atomů prekurzoru i katalyzátoru za vysoké teploty, která vede k tvorbě samotných uhlíkových nanostruktur, ne však k tvorbě kompozitního materiálu naší představy. Během syntézy metodou CVD nedochází k vaporizaci práškového katalyzátoru, ale pouze ke „zkapalnění“ části povrchu, která dále interaguje s prekurzorem a vytváří uhlíkový obal kolem jednotlivých částic katalyzátoru.

V našem případě jako katalyzátor a zároveň jako nosný prvek byla použita prášková ocel CL50WS, jejíž částice podle rozboru publikace [10] dosahují velikostí do 50 μm . Před syntézou byla prášková ocel rozdělena do třech velikostních kategorií: menší než 25 μm , 25 až 40 μm a větší než 40 μm . Jako prekurzor byl použit toluén.

Syntéza vzorků byla provedena v křemenné reakční komoře uložené v peci. Postup přípravy a syntézy je následující: V první fázi byla navážena prášková ocel do keramické vaničky. Množství práškové oceli bylo kontrolováno pomocí analytických vah. Keramická vanička s práškovou ocelí

byla následně vložena do reakční komory. Po uzavření reakční komory pomocí těsnících objímek byl z reakční komory odčerpán vzduch pomocí vakuové vývěvy a dále otevřen průtok inertního plynu. V našem případě inertní atmosféru tvořil argon. V reakční komoře byl vytvořen mírný přetlak inertní atmosféry tak, aby během syntézy nedocházelo k vmísení vzduchu do reakční komory. Ve druhé fázi bylo nastaveno vyhřívání reakční komory na požadovanou teplotu. Reakční komora byla nahřáta během 30 minut a teplota byla dále, po dobu syntézy, udržována na konstantní hodnotě. Ve třetí fázi proběhla příprava toluenu do dávkovače, nastavení rychlosti dávkování a propojení dávkovače s kapilárou vedoucí do reakční komory. Jakmile teplota dosáhla a usadila se na požadované teplotě, byla zahájena syntéza. Doba syntézy se měnila s ohledem na množství dávkovaného toluenu a rychlosti dávkování. Po ukončení syntézy bylo ukončeno vyhřívání reakční komory i proudění inertního plynu skrze reakční komoru. Reakční komora chladla samovolně na pokojovou teplotu po dobu 6 hodin.

5.4 Studium vlivu experimentálních podmínek a identifikace uhlíkového obalu

Stanovení velikosti finálního produktu bylo provedeno pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Chemické složení produktu bylo studováno metodou EDS, která je součástí skenovacího elektronového mikroskopu. Podle velikosti a struktury produktu byly upravovány experimentální podmínky pro další syntézy mikročástic. Snímky z elektronového mikroskopu jsou dále uvedeny v sekci „Výsledky a diskuze“.

5.5 Stanovení specifické plochy povrchu

Stanovení specifické plochy povrchu (*SPP*) bylo provedeno metodou BET. Před samotným měřením bylo provedeno čištění povrchu pomocí inertní dusíkové atmosféry za sníženého tlaku při teplotě do 350 °C po dobu 2 hodin a poté při pokojové teplotě po dobu 12 hodin. Následně bylo realizováno měření plochy povrchu souběžně s měřením velikostí pórů. Během samotného měření byl opět použit dusík při teplotě rovnovážného stavu jeho kapalné a plynné fáze, tj. v našem případě 77,35 K. Pro měření bylo použito přibližně 300 mg mikročástic. Výsledkem měření byly hodnoty adsorbovaného a desorbovaného plynu při různých hodnotách tlaků (v rozmezí relativního tlaku od 0 do 1), které vytvářejí body graficky znázorněné izotermy. Ze zaznamenaných hodnot v oblasti relativního tlaku 0,05 až 0,3 byla vypočítána hodnota specifické plochy povrchu - *SPP*. Tato hodnota odpovídá poměru plochy povrchu uhlíkového obalu k hmotnosti celé částice (hmotnosti uhlíkového obalu i ocelového jádra). Pro posouzení velikosti specifické plochy povrchu se samotnými uhlíkovými nanostrukturami bylo potřeba provést korekci na hmotnosti ocelového jádra.

Pro výpočet specifické plochy povrchu Spp_C vztažené pouze na hmotnost uhlíkového obalu bylo využito vzorce

$$Spp_C = \frac{SPP m_m}{m_C}, \quad (3)$$

kde m_m odpovídá hmotnosti mikročastic a m_C odpovídá hmotnosti uhlíkového obalu.

5.6 Stanovení fázového složení jádra

Poslední využitou metodou při charakterizaci částic byla transmisní Mössbauerova spektroskopie. Zde byl studován vliv uhlíkového obalu na práškovou ocel CL50WS popsanou v oddíle 1.2. Toto studium představuje identifikaci a porovnání přítomných fází železa mezi čistou práškovou ocelí CL50WS [publikace [10] + měřený vzorek předem žíhaný při 900 °C) a připravenými mikročasticemi. Pro měření byly vybrány vzorky syntetizované při 1000 a 1100 °C, které byly měřeny při teplotách 5 a 300 K. Pro zpracování naměřených dat byl dále využit software MossWinn 4.0 [38].

Výsledky a diskuze

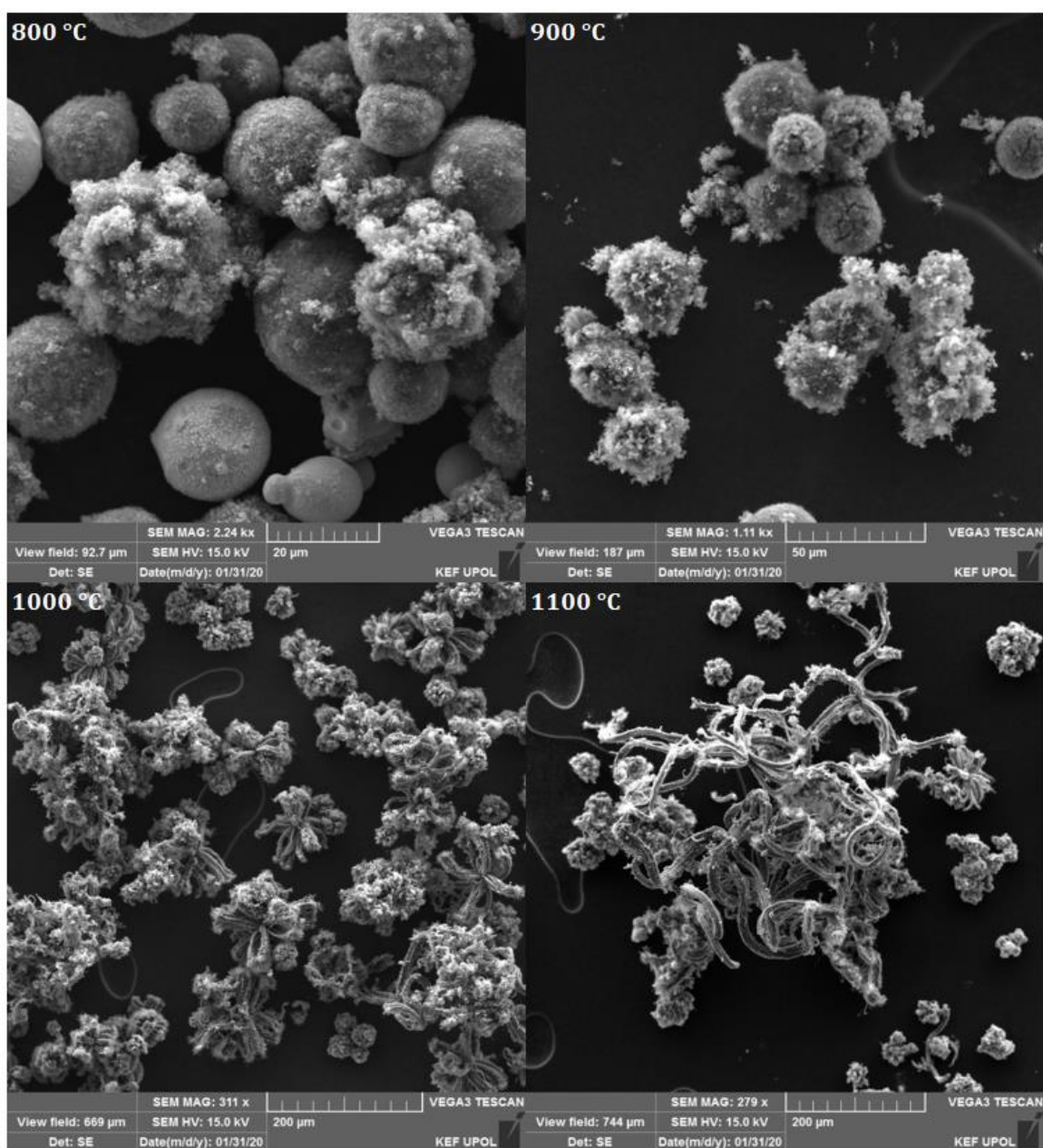
6 Vliv experimentálních podmínek na strukturu produktu

Během experimentální činnosti byly studovány různé faktory ovlivňující syntézu mikročastic. Mezi studované experimentální podmínky se řadily vlivy teploty uvnitř reakční komory a tlaku inertní atmosféry. Dalšími studovanými faktory ovlivňující průběh syntézy pak byly vlivy množství práškové oceli a prekursoru a rychlosti dávkování prekursoru. Tyto vlivy budou dále chronologicky rozebrány.

Hlavním faktorem ovlivňující průběh syntézy je nepochybně již zmíněná teplota. Mikročástice byly syntetizovány při teplotách v rozmezí 800 a 1100 °C, přičemž pro každou syntézu bylo dávkováno 5 ml toluenu na navážený 1 g práškové oceli. Rychlost dávkování byla nastavena na 15 ml/hod a velikosti částic práškové oceli byla menší než 40 μm . Ze snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu Obr. 17 je vidět, že s rostoucí teplotou se velikost uhlíkového obalu na povrchu práškové oceli zvyšuje. Při teplotách 800 a 900 °C jsou ocelová jádra obalena jen zřídka. Obal těchto částic je tvořen amorfním uhlíkem s malým obsahem uhlíkových nanostruktur. Při teplotách 1000 a 1100 °C bylo pozorováno rapidní zvýšení množství navázaného uhlíku na povrchu ocelových částic. Ze vzorku syntetizovaného při 1000 °C je patrné, že došlo k syntéze uhlíkových trubicovitých struktur, které by mohly odpovídat uhlíkovým nanovláknům, případně mnohostěnným uhlíkovým nanotrubičkám. Vzorek syntetizovaný při 1100 °C vykazuje ještě větší tvorbu uhlíkových trubicovitých struktur na ocelových jádrech.

Významný rozdíl mezi mikročásticemi syntetizovanými při 1000 °C a 1100 °C je v délce shluklých uhlíkových nanostruktur připomínajících snopy obilí. Při 1100 °C jsou snopovité útvary delší a nepravidelně deformované (zakroucené). U vzorků syntetizovaných při teplotách 1000 a 1100 °C byla také pozorována holá ocelová jádra nebo jádra s malým obsahem uhlíku na jeho povrchu. To je nejspíše způsobeno nerovnoměrným přísunem uhlíku na ocelové částice a dále také různorodou velikostí ocelových částic. Z produktů provedených syntéz při různých teplotách usuzujeme, že ideální teplota pro syntézu Fe-C je okolo 1000 °C.

Hlavním důvodem nízkého obsahu uhlíkového obalu u vzorků syntetizovaných při 800 a 900 °C je nedostatečné množství energie, které je potřebné k rozdělení benzenových jader toluenu na samostatné uhlíky nebo kratší lineární řetězce. Právě tyto kratší uhlíkové řetězce

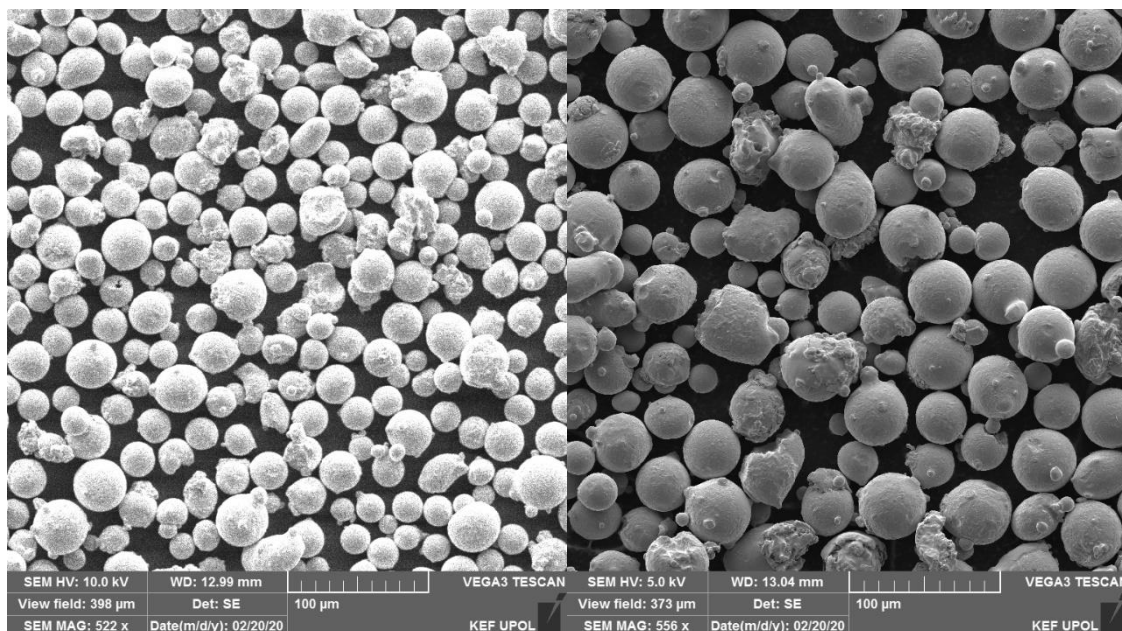


Obr. 17: Porovnání mikročástic syntetizovaných metodou CVD při teplotách 800, 900, 1000 a 1100 °C.

nebo samostatné uhlíky jsou pak schopny interakce s povrchem ocelových částic za vzniku uhlíkových trubicovitých nanostruktur. Toto tvrzení se shoduje s tvrzením uvedeným v [20].

Zvýšený tlak inertní atmosféry je důležitým faktorem nejen pro prevenci vůči oxidačním procesům za vysoké teploty, ale i pro řádný chod syntézy. Během syntézy byl testován tlak 1 a 1,5 baru nad normálním atmosférickým tlakem. Strukturní rozdíl syntetizovaných částic při tlaku 1 a 1,5 baru nebyl pozorován. Jediný pozorovaný problém byl technického charakteru. Při tlaku 1 baru docházelo k odvátí části práškové oceli mimo keramickou vaničku. To bylo zřejmě způsobeno vysokou úst'ovou rychlostí vaporizovaného toluenu při opuštění dávkovací kapiláry uvnitř reakční komory. Po zvýšení tlaku inertní atmosféry na 1,5 baru již nedocházelo k odvátí vzorku, a proto byla tato hodnota tlaku uznána dostačující pro další syntézu. Vyšší hodnoty tlaků nebyly testovány z důvodu prevence proti poškození měřicího zařízení na experimentální soustavě.

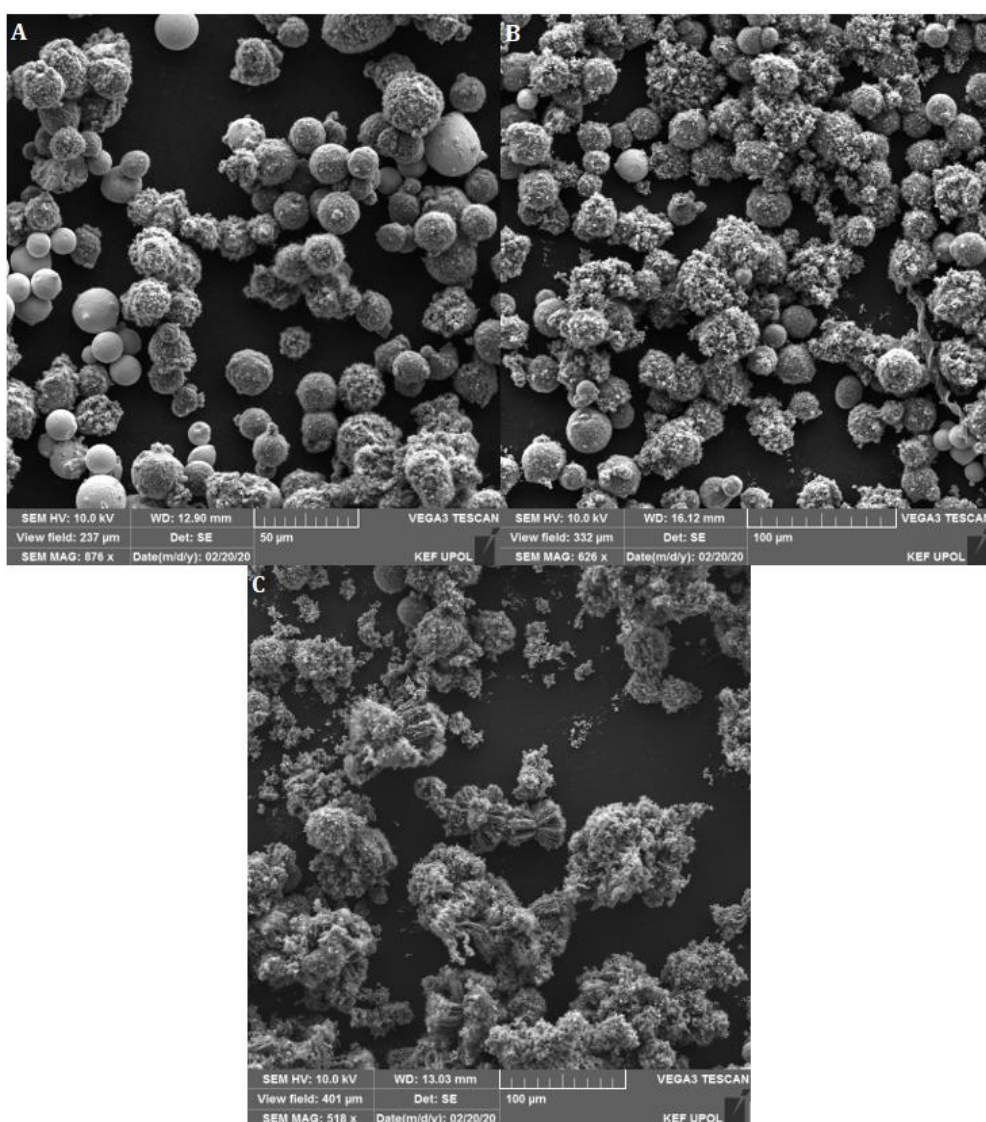
Prášková ocel CL50WS byla před použitím rozdělena pomocí sít do třech velikostních kategorií podle průměru na částice: menší než 25 μm (malé), 25 až 40 μm (střední) a větší než 40 μm (velké). Při pozorování pomocí SEM se ukázalo, že dělení práškové oceli podle velikostí nebylo příliš úspěšné a vzorky s malými a středními velikostmi byly téměř totožné. Znatelný rozdíl byl pozorován až mezi střední a velkou velikostí, znázorněno na Obr. 18, avšak i u vzorku s větší velikostí částic se nacházely částice menší. Z toho důvodu byla použita pouze prášková ocel malých a středních velikostí, kde distribuce velikostí částic byla užší.



Obr. 18: Porovnání střední (vlevo) a velké (vpravo) velikosti práškové oceli.

Ve vzorcích syntetizovaných při 1000 a 1100 $^{\circ}\text{C}$ byly pozorovány jak mikročástice s rozvětveným uhlíkovým obalem, tak mikročástice téměř bez uhlíkového obalu. Za účelem snížení neobalených ocelových částic byla dále snížena navážka práškové oceli na pětinu, ke které

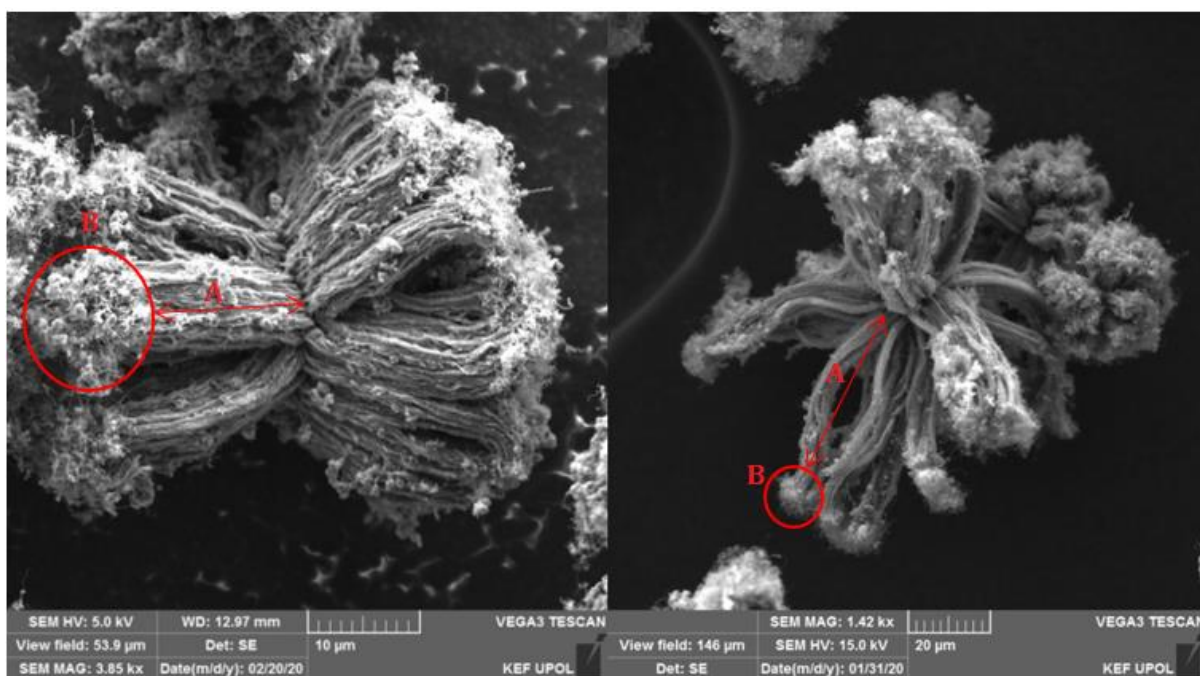
byl uvážěn i vliv množství dávkovaného prekurzoru, proto byla provedena řada měření při dávkování toluenu o množství 1, 2 a 4 ml na sníženou navážku práškové oceli 200 mg. Vzorčky byly opět studovány pomocí SEM viz Obr. 19, kde se zjistilo, že 1 a 2 ml toluenu bylo nedostačující množství pro obalení celých ocelových jader. V případě 4 ml toluenu jsou již patrné částice s rozvětveným uhlíkovým obalem, avšak i zde se velikost uhlíkového obalu liší. V tomto vzorku bylo možné pozorovat mikročástice s rozvětveným uhlíkovým obalem, ale i mikročástice téměř bez uhlíkového obalu. Problém různorodých velikostí nás přivádí k závěru, že množství dávkovaného prekurzoru a navážené práškové oceli je sice podstatné, ale i pozice ocelových částic v „hromádce“ na keramické vaničce hraje svou roli. Povrchové ocelové částice tak budou mít větší přísun prekurzoru, což vede k tvorbě většího uhlíkového obalu.



Obr. 19: Porovnání produktů v závislosti na množství prekurzoru. A) 1 ml, B) 2 ml a C) 4 ml.

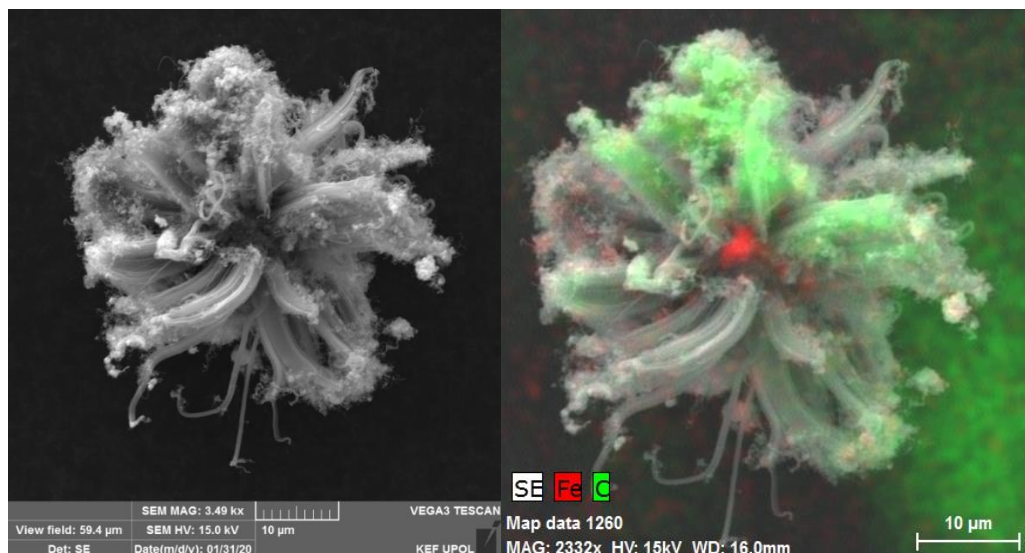
7 Struktura a vlastnosti finálního produktu

Finální produkt představuje strukturu obalovaných mikročástic, kde částice práškové oceli CL50WS tvoří jádra a uhlíkové nanostruktury, nanovláknna a nanotrubičky, tvoří obal mikročástic. Idealizovaná struktura obalu by měla být tvořena samostatnými uhlíkovými trubicovitými nanostrukturami rozvětvenými do všech stran, avšak tato struktura bude velmi těžko dosažitelná, jelikož mezi jednotlivými nanovláknny působí přitažlivé síly již během procesu růstu, které tak deformují tento idealizovaný tvar. Dále zde byl také pozorován „sekundární“ růst (na Obr. 200 znázorněn kruhem B) uhlíkových nanostruktur a usazení amorfního uhlíku na koncích primárního snopovitého uhlíkového obalu (na Obr. 200 znázorněn šipkou A). Sekundární růst je nejspíše způsoben dělením větších katalytických částic na části menší, které dále podporují růst uhlíkových trubicovitých struktur.

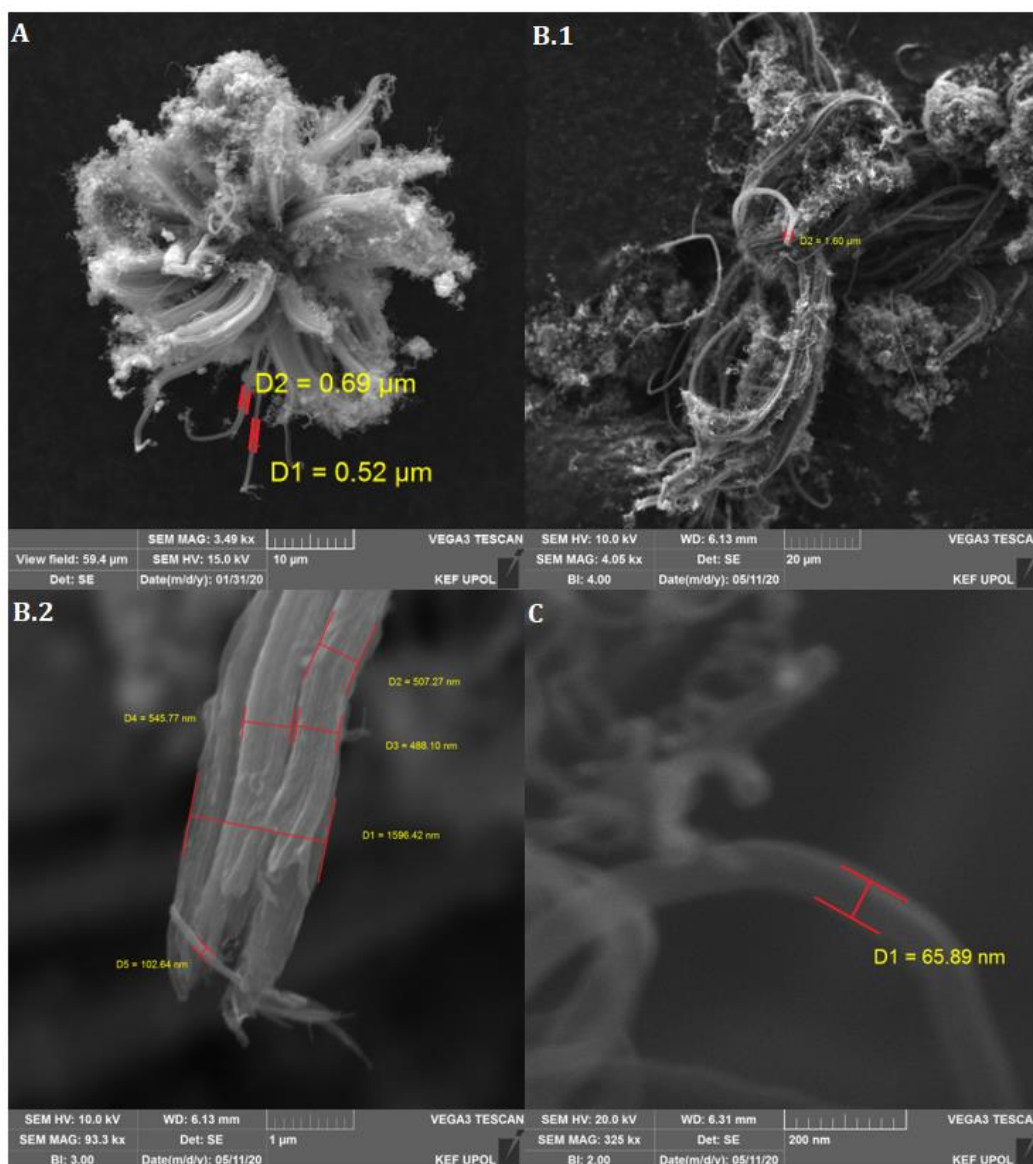


Obr. 200: Ukázka Fe-C mikročástic. A) Primární snopovitý uhlíkový obal, B) Sekundární uhlíkový obal.

Dále na Obr. 21 je znázorněna struktura mikročástice s mapováním chemického složení pomocí EDS, které tak potvrdilo přítomnost ocelového jádra mikročástice, jenž je obklopeno nanostrukturovaným uhlíkovým obalem. Na Obr. 22 jsou znázorněny velikosti (v průměru) uhlíkových nanostruktur, kde hodnoty dosahují od desítek nanometrů až po stovky mikrometrů. Tak široká distribuce velikostí je způsobena nekontrolovanou velikostí katalytických částic, které se utvářejí z povrchu částic práškové oceli. Navíc během růstu může dojít k rozdělení katalytické částice na menší části, které opět mohou podporovat růstové procesy.



Obr. 211: Fe-C mikročástice (vlevo) a její chemické mapování EDS (vpravo).



Obr. 22: Měření velikostí (průměru) uhlíkových trubicovitých nanostruktur. Na A a B.1 (případně ve zvětšení B.2) jsou znázorněny shluky uhlíkových nanostruktur. Na C je potom samostatné uhlíkové nanovláknko.

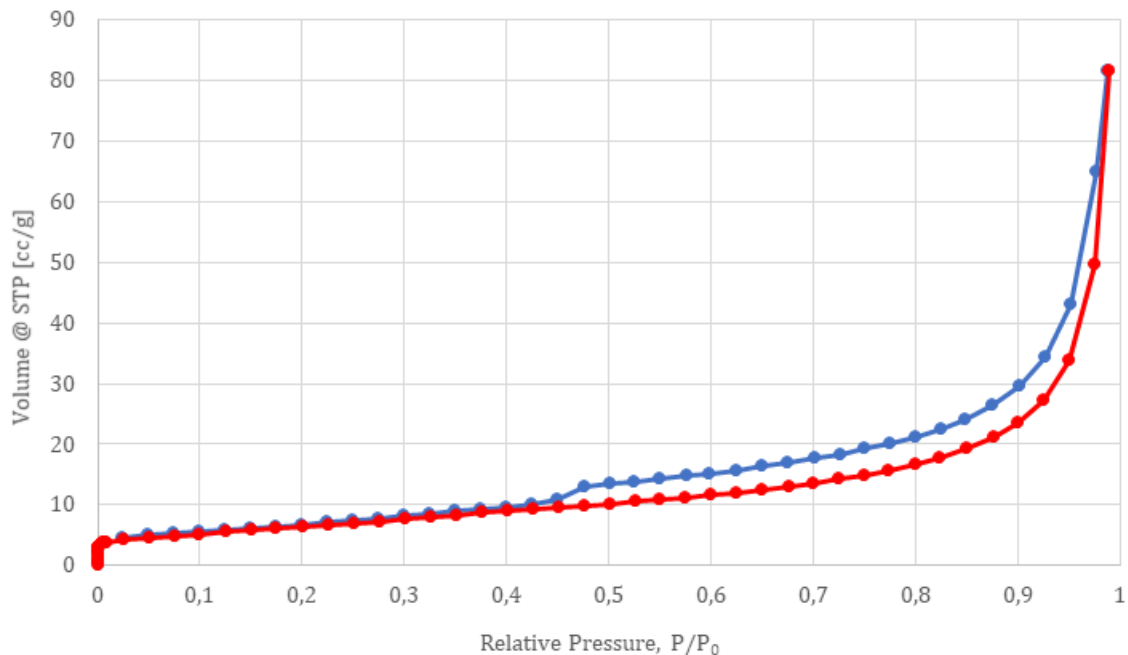
Pro měření specifické plochy povrchu mikročástic byly vybrány vzorky syntetizované při 1000 a 1100 °C. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v Tab. 4, kde je zaznamenána teplota (T), množství dávkovaného toluenu (V), hmotnost práškové oceli (m), hmotnost neupraveného uhlíkového obalu (m_c) a hmotnost mikročástic (m_m) a dále výsledná hodnota specifické plochy povrchu (SPP) a hodnota specifické plochy povrchu po korekci na hmotnosti (SPP_c). Hodnoty označené hvězdičkou jsou pouze teoretického charakteru. Izoterma znázorněná na Obr. 23 odpovídá třetímu vzorku uvedeném v Tab. 4. Ostatní izotermy jsou velmi podobné, proto zde uvedeny nejsou. Tvar této izotermy odpovídá hysterezní smyčce, která je charakteristická pro uhlíkové materiály. Na desorpční křivce (modrá) je také viditelný typický pokles v oblasti hodnot 0,45 a 0,5 relativního tlaku. Z malé plochy hysterezní smyčky vyvozujeme závěr, že mikročástice jsou spíše neporézního charakteru.

Tabulka 4: Tabulka měřených vzorků mikročástic.

T [°C]	V [ml]	m [mg]	m_c [mg]	m_m [mg]	SPP [m ² /g]	SPP_c [m ² /g]
1000	5,0	1000	694*	1694	31,70	77,38*
1000	4,0	200	510	710	23,40	32,58
1000	2,5	200	338	538	24,54	39,05
1100	5,0	1000	694*	1694	23,45	57,23*

Výsledné hodnoty SPP_c a naměřené velikosti vláken primárního růstu zobrazených na Obr. 22 nám přivádí k závěru, že uhlíkový obal je spíše tvořen uhlíkovými nanovláknými. Avšak SPP samostatných uhlíkových nanovláken svými hodnotami mohou dosahovat až k několika stovkám m²/g. Takto výrazný rozdíl je zřejmě způsoben samotnou tloušťkou uhlíkových nanovláken a jejich shlukováním do větších celků. Navíc, přestože jsme provedli korekci na hmotnosti, je stále nutné vzít v potaz přítomnost ocelového jádra, které drží uhlíkové nanostruktury pohromadě a snižuje tak specifickou plochu povrchu.

V případě, že se uhlíkové nanostruktury pouze shlukly působením nekovalentních sil, bude možné je od sebe do určité míry oddělit a zvýšit tak jejich plochu povrchu. V případě, kdy se uhlíkové struktury shlukly, a následně došlo ke strukturním změnám působením vysoké teploty, nebude možné je opět rozdělit a jejich plocha povrchu se již nezvětší. Tento problém však vychází nad rámec této bakalářské práce.



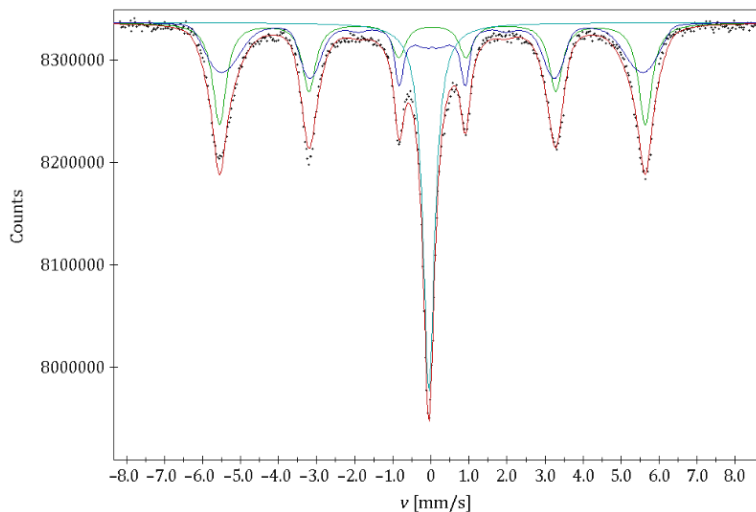
Obr. 23: Izoterma Fe-C mikročastic (syntetizovaných při 1000 °C s využitím 200 mg práškové oceli a 2,5 ml toluenu). Adsorpční křivka (červená), desorpční křivka (modrá).

Následující sekce je věnována výsledkům z Mössbauerovy spektroskopie. Podle rozboru [10] prášková ocel CL50WS obsahuje především dvě fáze železa - austenitickou fázi, která je v Mössbauerově spektru zastoupena singletem a martenzitickou fázi, která je reprezentována sextetem. Procentuální zastoupení jednotlivých fází se pak mění v závislosti na teplotě žhání oceli [10]. Fázová závislost čisté práškové oceli CL50WS při vysokých teplotách je zobrazena na Obr. 3 a zaznamenána v Tab. 2.

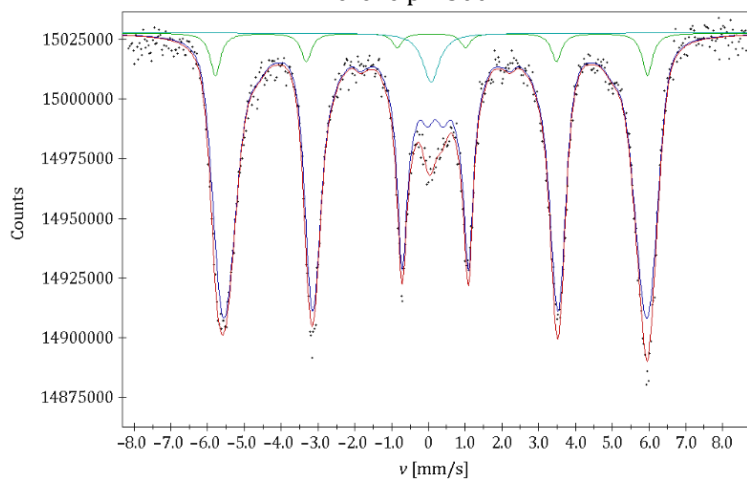
Na Obr. 24 je znázorněno Mössbauerovo spektrum připravených Fe-C mikročastic při 1100 °C (VZ1) měřené za pokojové teploty (300 K). Fázové složení čisté práškové oceli žháné při 1100 °C a připravených mikročastic při 1100 °C je již na první pohled rozdílné. Zatímco v případě čisté práškové oceli (Obr. 3) je téměř celá austenitická fáze přeměněna na fázi martenzitickou, v případě mikročastic (Obr. 24) jsou stále přítomny obě fáze. Příčinou tohoto rozdílu může být jak různá délka zahřívání materiálu (čistá prášková ocel žháná po dobu 1 h, mikročastice syntetizované během 20 min), tak přítomnost velkého množství uhlíku v okolí mikročastic. V případě VZ1 jsme identifikovali fáze původního ocelového prášku CL50WS, ale i další fázi představenou distribucí magnetických polí, která nejspíše odpovídá přechodové fázi mezi fází austenitickou (γ -Fe) a fází martenzitickou (α -Fe).

Při následném měření VZ1 za snížené teploty 5 K byla pozorována změna zastoupených fází (Obr. 25), které se projevily i posléze na měření téhož vzorku opět při 300 K (Obr. 26). Porovnáním jednotlivých spekter můžeme tedy říci, že se snižující se teplotou dochází k transformaci fáze zastoupené singletem (austenitické fáze - γ -Fe) do fáze zastoupené distribucí

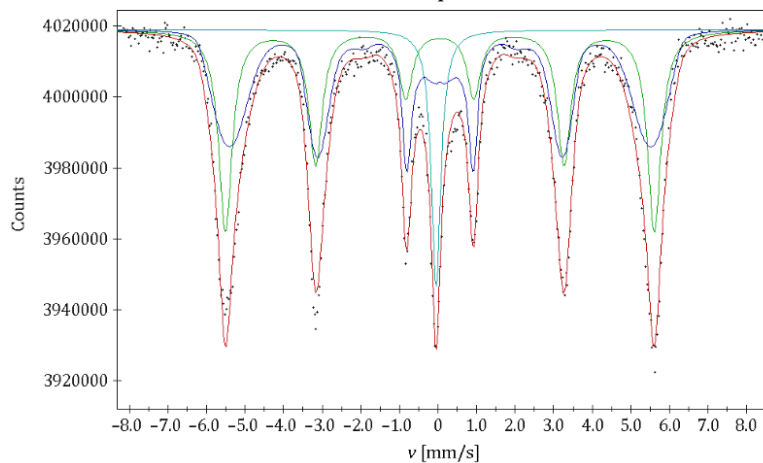
magnetických polí, přičemž i při velmi nízkých teplotách ve vzorku zůstává zbytkové množství singletní fáze (tzv. zbytkový austenit). Při opětovném zahřátí na pokojovou teplotu se část transformované fáze vrátí zpět do singletní fáze. Výsledné hodnoty z uvedených spekter jsou včetně procentuálního zastoupení jednotlivých fází zaznamenány v Tab. 5.



Obr. 24: Mössbauerovo spektrum Fe-C mikročástic (syntetizováno při 1100 °C) měřené při 300 K.

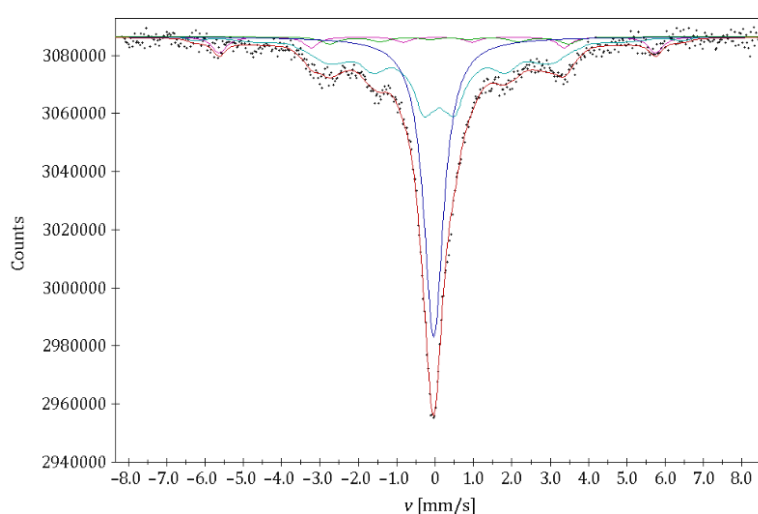


Obr. 25: Mössbauerovo spektrum Fe-C mikročástic (1100 °C) měřené při 5 K.

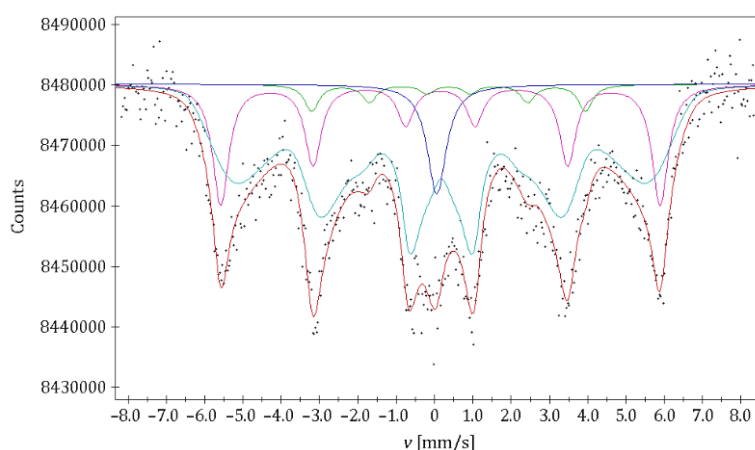


Obr. 26: Mössbauerovo spektrum Fe-C mikročástic (1100 °C) měřené při 300 K po ochlazení na 5 K.

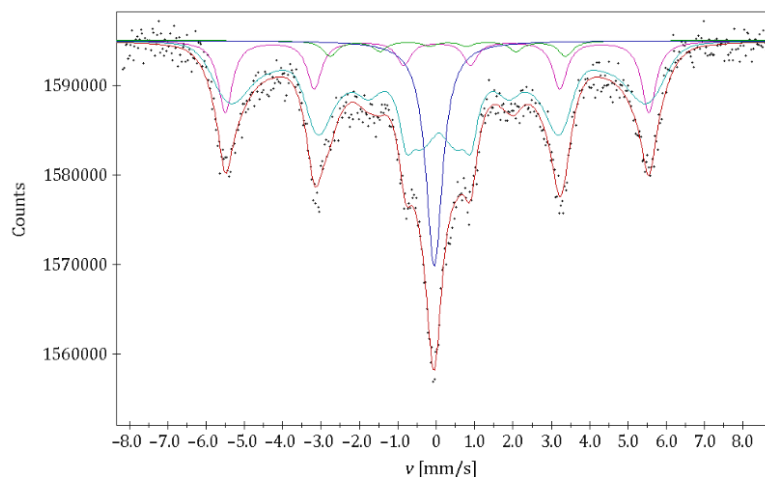
Totéž měření bylo provedeno s dalším vzorkem mikročástic syntetizovaných při 1000 °C (VZ2), který byl opět měřen při 300 K, 5 K a znovu při 300 K. Obr. 27 představuje Mössbauerovo spektrum VZ2, ve kterém byly identifikovány jak fáze v částic práškové oceli CL50WS, tak i distribuce magnetických polí odpovídající karbidu železa a přechodové fázi mezi fází austenitickou (γ -Fe) a fází martenzitickou (α -Fe). Ve VZ1 se zastoupení karbidů železa nepodařilo identifikovat, což může být způsobeno výraznější distribucí magnetických polí martenzitu, která tak zastínila přítomné karbidy nebo velmi malá přítomnost karbidů v daném vzorku. Uvážíme-li tyto faktory, a zároveň i popis vzniku uhlíkových trubicovitých nanostruktur, mohly by zmíněné karbidy železa odpovídat přítomnosti katalytickým částicím rozprostřeným v uhlíkovém obalu a na povrchu ocelového jádra.



Obr. 27: Mössbauerovo spektrum Fe-C mikročástic (syntetizováno při 1000 °C) měřené při 300 K.

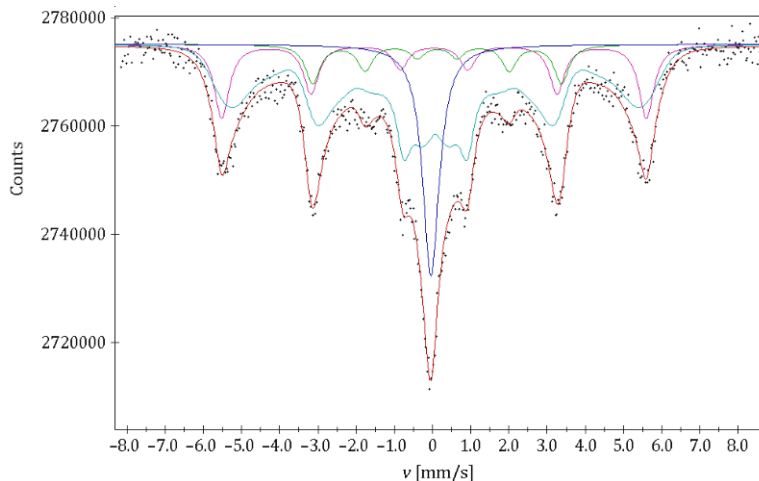


Obr. 28: Mössbauerovo spektrum Fe-C mikročástic (1000 °C) měřené při 5 K.



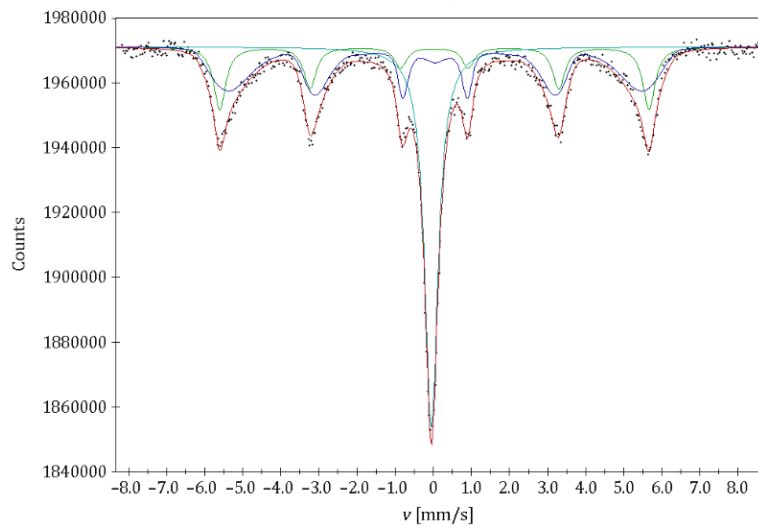
Obr. 29: Mössbauerovo spektrum Fe-C mikročastic (1000 °C) měřené při 300 K po ochlazení na 5 K.

Podle Obr. 27-29 jsou fázové změny VZ2 podobné jako u VZ1, zastoupení karbidů se při snížené teplotě ani poté nezměnilo. Pro ověření přítomnosti karbidů u VZ2 bylo provedeno měření v přítomnosti slabého vnějšího magnetického pole. V přítomnosti vnějšího magnetického pole by mělo dojít ke změně poměru zastoupených čar sextetu, a tedy i ke zvýraznění některých čar sextetu. Na Obr. 30 je znázorněno Mössbauerovo spektrum VZ2 měřené při teplotě 300 K právě v přítomnosti vnějšího magnetického pole, které potvrzuje přítomnost karbidů železa ve vzorku.

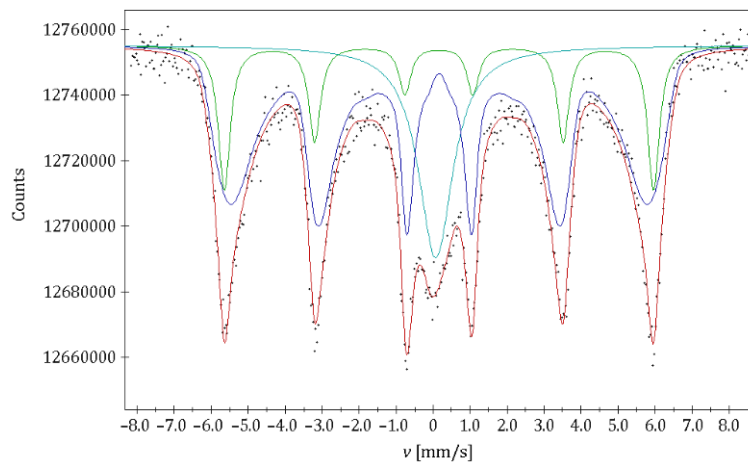


Obr. 30: Mössbauerovo spektrum Fe-C mikročastic (1000 °C) měřené při 300 K po ochlazení na 5 K v přítomnosti vnějšího magnetického pole.

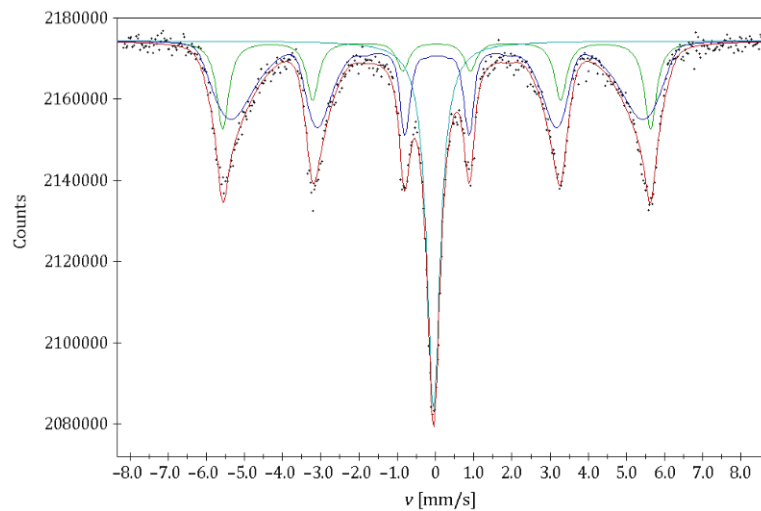
Pro porovnání nízkoteplotního vývoje předchozích vzorků s čistou práškovou ocelí byl vybrán vzorek žíhaný při 900 °C, který podle původního Mössbauerova spektra (Obr. 3) obsahoval obě fáze v množství srovnatelnému s VZ1 a VZ2. CL50WS žíhaná při vyšší teplotě již neobsahovala téměř žádnou singletní fázi, proto by v jejich případě nebyla pozorovatelná nízkoteplotní transformace. Na Obr. 30-32 je znázorněn teplotní vývoj práškové oceli CL50WS.



Obr. 31: Mössbauerovo spektrum práškové oceli CL50WS (žháno při 900 °C) měřené při 300 K.



Obr. 32: Mössbauerovo spektrum práškové oceli CL50WS (900 °C) měřené při 5 K.



Obr. 33: Mössbauerovo spektrum práškové oceli CL50WS (900 °C) měřené při 300 K po ochlazení na 5 K.

Podle uvedených spekter bychom proces ochlazování mohli rozdělit do dvou částí. V jedné části dochází k trvalé nízkoteplotní transformaci austenitické fáze do fáze martenzitické, tento

proces bychom tak mohli zařadit do martenzitického zmrazování [39]. Druhá část potom představuje vratný přechod mezi singletní a sextetovou fází, kdy vlivem nízké teploty, a tedy nízkých teplotních fluktuací, dochází ke změně magnetického uspořádání. Při opětovném zahřátí na pokojovou teplotu se tato fáze opět vrátí zpět.

Ve vzorcích Fe-C kompozitu dominuje první strukturní transformace, martenzitické zmrazování.

Tabulka 5: Výsledné hodnoty naměřených Mössbauerových hodnot, kde DMP představuje distribuci magnetických polí, B magnetické pole, IS isomerní posun a LW šířka čáry. Nejistoty měření jsou pro zastoupení fází $\pm 2\%$, pro $B \pm 1$ T, pro IS a $LW \pm 0,02$ mm/s.

Vzorek	Podmínky měření	Fáze	Zastoupení fází [%]	B [T]	IS [mm/s]	LW [mm/s]
Fe-C mikročástice syntetizované při 1100 °C	300 K	Singlet	27	-	-0,05	0,37
		Sextet	35	34,8	0,04	0,43
		DMP	39	29,0	0,03	0,18
	5 K	Singlet	3	-	0,06	0,55
		Sextet	6	36,5	0,07	0,34
		DMP	91	30,7	0,17	0,03
	300 K po ochlazení na 5 K	Singlet	9	-	-0,06	0,30
		Sextet	39	34,6	0,04	0,42
		DMP	52	29,3	0,04	0,19
Fe-C mikročástice syntetizované při 1000 °C	300 K	Singlet	44	-	-0,04	0,62
		Sextet	7	35,4	0,06	0,46
		DMP	45	14,0	0,10	0,26
		Karbid	4	19,3	0,36	0,56
	5 K	Singlet	6	-	0,06	0,60
		Sextet	21	35,7	0,15	0,51
		DMP	69	25,3	0,18	0,35
	300 K po ochlazení na 5 K	Karbid	4	22,2	0,37	0,46
		Singlet	15	-	-0,05	0,57
		Sextet	16	34,3	0,02	0,45
		DMP	65	22,7	0,06	0,31
	300 K po ochlazení na 5 K s vnějším magnetickým polem	Karbid	4	19,0	0,30	0,46
Singlet		15	-	-0,05	0,52	
Sextet		17	34,6	0,03	0,03	
DMP		59	22,6	0,07	0,29	
Čistá prášková ocel CL50WS žíhaná při 900 °C	300 K	Karbid	9	20,3	0,11	0,11
		Singlet	37	-	-0,05	0,42
		Sextet	22	35,0	0,03	0,38
	5 K	DMP	41	30,5	0,05	0,21
		Singlet	19	-	0,06	1,13
		Sextet	18	36,0	0,15	0,38
	300 K po ochlazení na 5 K	DMP	63	30,1	0,16	0,26
		Singlet	25	-	-0,05	0,43
		Sextet	22	34,8	0,03	0,38
		DMP	53	30,6	0,04	0,20

Závěr

Hlavním cílem této práce bylo nalezení optimálních podmínek pro syntézu uhlíkových nanostruktur metodou chemické depozice z plynné fáze na povrchu mikročástic práškové oceli CL50WS a poté charakterizace finálního produktu. V práci jsou samostatně rozebrány hlavní složky připravených Fe-C mikročástic a nastíněny principy použitých charakterizačních metod. Vedle hlavního záměru přípravy Fe-C mikročástic metodou chemické depozice z plynné fáze byly v textu také uváženy další metody přípravy – metoda laserové ablace a obloukového výboje. Použitou metodou však zůstala chemická depozice z plynné fáze.

Optimální teplota syntézy a použité množství závisí na použitém prekurzoru. V našem případě jako prekurzor sloužil toluen, pro který byla nalezena dostačující teplota v okolí 1000 °C s množstvím 3 až 4 ml na 200 mg práškové oceli. Výsledné hodnoty délek uhlíkových nanovláken dosahují několika jednotek mikrometrů, tloušťka se liší podle velikosti utvořené katalytické částice. Naměřené hodnoty dosahovaly až k několika stovkám nanometrů. Pomocí Mössbauerovy spektroskopie bylo zjištěno výsledné fázové složení použitého katalytického materiálu – práškové oceli. Ve vzorku Fe-C mikročástic syntetizovaném při 1000 °C byly mimo jiné nalezeny karbidy železa. Předpokládáme, že tyto karbidy souvisí s utvořenými katalytickými částicemi z povrchu částic práškové oceli, což by dále podporovalo růstový model uhlíkových nanovláken a nanotrubiček. Po průchodu přes nízkou teplotu (5 K), martenzitické zmrazování, je výsledné fázové složení martenzitické fáze ku austenitické fázi v hrubém poměru 9:1. Specifická plocha povrchu je na rozdíl od čistých uhlíkových nanostruktur relativně nízká (přibližně 23 m²/g). Zde je však nutné podotknout, že tyto hodnoty jsou zkreslené přítomností ocelových jader a také tím, že zde neproběhla žádná úprava povrchu mikročástic.

Podle nabytých zkušeností a výsledných hodnot specifické plochy povrchu zde předkládáme námět na rozšíření práce, které by se mohlo týkat úprav povrchu a samotné aplikaci Fe-C mikročástic. Z tohoto důvodu je v textu uveden oddíl úprav uhlíkových nanostruktur, který nastiňuje, jakým způsobem by Fe-C mikročástice mohly být upraveny.

Seznam použitých zdrojů

- [1] M. Berger, „Carbon nanotubes – what they are, how they are made, what they are used for,“ nanowerk, [Online]. Available: https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_22.php. [Přístup získán 2020].
- [2] K. Pyrzynska, „Application of Carbon Sorbents for the Concentration and Separation of Metal Ions,“ The Japan Society for Analytical Chemistry, 2007.
- [3] P. A. Tran, L. Zhang a T. J. Webster, „Carbon nanofibers and carbon nanotubes in regenerative medicine,“ Advanced Drug Delivery Reviews - Elsevier, 2009.
- [4] P. J. F. Harris, Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications, New York: Cambridge University Press, 2009.
- [5] R. W. Kesall, H. W. I. a M. Geoghegan, Nanoscale Science and Technology, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [6] G. Cao, Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications, Imperial College press, 2004.
- [7] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus a P. Avouris, Carbon Nanotubes, Berlin: Springer-Verlag, 2001.
- [8] R. G. Chaudhuri a S. Paria, „Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications,“ ACS Publications, 2011.
- [9] M. Khatami, H. Q. Alijani, M. S. Nejad a R. S. Varma, „Core@shell Nanoparticles: Greener Synthesis Using Natural Plant Products,“ MDPI journal, 2018.
- [10] M. Mashlan, F. Linderhof, M. Davidova a e. al., „Changes of phase composition of maraging steel 1.2709 during selective laser melting,“ Hyperfine Interactions, 2020.
- [11] R. Rafiee a R. Pourazizi, „Evaluating the Influence of Defects on the Young’s Modulus of Carbon Nanotubes Using Stochastic Modeling,“ Materials Research, 2014.
- [12] S. Yeom, B. Kang, K. Kim a S. Kang, „Nanostructures in Biosensor-A Review,“ Frontiers in Bioscience, 2011. [Online]. Available: <http://www.fbserver.org/2011/v16/af/3731/figures.htm>. [Přístup získán 2020].
- [13] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus and A. Jorio, "Unusual properties and structure of carbon nanotubes," Annual Reviews, 2004.
- [14] J. Hone, M. C. Llaguno, M. J. Biercuk, B. Batlogg, Z. Benes a J. E. Fisher, „Thermal Properties of Carbon Nanotubes and Nanotube-Based Materials,“ Applied physics A, 2002.
- [15] J. C. Ruiz-Cornejo, D. Sebastián a M. J. Lázaro, „Synthesis and applications of carbon nanofibers: a review,“ Reviews in Chemical Engineering - De Gruyter, 2018.

- [16] K. P. De Jong a J. W. Geus, „Carbon nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications,“ *Catalysis Reviews - Elsevier*, 2000.
- [17] Q. Ngo, T. Yamada, M. Suzuki a Y. Ominami, „Structural and Electrical Characterization of Carbon Nanofibers for Interconnect Via Applications,“ *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2007.
- [18] F. K. KO a Y. WAN, *Introduction to Nanofiber materials*, New York: Cambridge University Press, 2014.
- [19] N. Arora a N. N. Sharma, „Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review,“ *Diamond & Related Materials - Elsevier*, 2014.
- [20] K. Hernandi, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Siska a I. Kiricsi, „Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds,“ *Applied Catalysis A - Elsevier*, 2000.
- [21] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert a R. Smalley, „Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization,“ *Chemical Physics Letters - Elsevier*, 1995.
- [22] Ihsanullah, A. Abbas a A. M. e. a. Al-Amer, „Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications,“ *Separation and Purification Technology - Elsevier*, 2016.
- [23] A. Stafiej a K. Pyrzynska, „Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes,“ *Separation and Purification Technology - Elsevier*, 2007.
- [24] H. Wang, A. Zhou, F. Peng, H. Yu a L. Chen, „Adsorption characteristic of acidified carbon nanotubes for heavy metal Pb(II) in aqueous solution,“ *Material Science & Engineering - Elsevier*, 2007.
- [25] Ihsanullah, F. A. Al-Khaldi, B. Abu-Sharkh, A. M. Abulkibash, M. I. Qureshi, T. Laouri a M. A. Atieh, „Effect of acid modification on adsorption of hexavalent chromium (Cr(VI)) from aqueous solution by activated carbon and carbon nanotubes,“ *Distillation and Water Treatment*, 2016.
- [26] F. H. Moghaddam, M. A. Taher, M. Behzadi a M. Naghizadeh, „Modified carbon nanotubes as a sorbent for solid-phase extraction of gold, and its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry,“ *Springer-Verlag Wien*, 2015.
- [27] Y.-H. Li, S. Wang, Z. Luan, J. Ding, C. Xu a D. Wu, „Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes,“ *Carbon*, 2003.
- [28] M. Vůjtek, R. Kubínek a M. Mašláň, *Nanoskopie*, Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012.
- [29] J. Reichl a M. Všetická, „Skenovací elektronový mikroskop,“ *Encyklopedie Fyziky*, 2019. [Online]. Available: <http://fyzika.jreichl.com/main/article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop#>. [Přístup získán 2020].

- [30] P. J. D. Whiteside, J. A. Chininis a H. K. Hunt, „Techniques and Challenges for Characterizing Metal Thin Films with Applications in Photonics,“ MDPI/coatings, 2016.
- [31] J. Pechoušek, *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu*, Olomouc, 2010.
- [32] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas a M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [33] L. Bartovská a M. Šišková, „Co je co v povrchové a koloidní chemii,“ VŠCHT Praha, Praha, 2005.
- [34] „BET Specific Surface Area,“ Particle Technology Labs, [Online]. Available: <https://www.particletechlabs.com/analytical-testing/gas-adsorption-and-porosimetry/bet-specific-surface-area>. [Přístup získán 2020].
- [35] V. Procházka, *Neobvyklá Mössbauerová spektroskopie*, Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014.
- [36] M. Mašláň, *Mössbauerova spektroskopie*, Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 1992.
- [37] J. Pechousek a M. Mashlan, „Mössbauer spectrometer as a virtual instrument in the PXI/Compact PCI modular system,“ *Czechoslovak Journal of Physics*, 2005.
- [38] Z. Klencsár, E. Kuzmann a A. Vértes, „User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis,“ *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1996.
- [39] J. Svatoš, „Řezné nástroje (16),“ *Technický týdeník*, p. <https://www.technickytydenik.cz/>, 2012.
- [40] A. Nanakoudis, „SEM: types of electrons, their detection and the information they provide,“ ThermoFisher Scientific, 21 Únor 2019. [Online]. Available: <https://blog.phenom-world.com/sem-electrons>.
- [41] M. Endo, Y. A. Kim, T. Tekada, S. H. Hong, T. Matusita, T. Hayashi a M. S. Dresselhaus, „Structural characterization of carbon nanofibers hydrocarbon pyrolysis,“ *Carbon - Elsevier*, 2001.

Seznam obrázků

Obr. 1: Ukázka různých typů obalovaných částic. A) sférická obalovaná částice, B) hexagonální obalovaná částice, C) klastr částic obalený vrstvou materiálu, D) „nanomatrix“, E) Obalovaná částice s volným jádrem [1].	9
Obr. 2: SEM snímky práškové oceli CL50WS [4].	10
Obr. 3: Mössbauerova spektra prášků oceli CL50WS žíhaných při různých teplotách [4].	11
Obr. 4: Pomyslný vznik uhlíkové nanotrubičky [5].	12
Obr. 5: Typy uhlíkových nanotrubiček [7].	13
Obr. 6: Znázornění popisu uhlíkových nanotrubiček pomocí chirálního vektoru [6].	13
Obr. 7: Porovnání uhlíkové nanotrubičky a nanovlákn [16].	15
Obr. 8: Schéma aparatury pro syntézu uhlíkových struktur obloukovým výbojem [10].	16
Obr. 9: Schéma aparatury CVD.	17
Obr. 10: Proces tvorby nanovláken. 1) Katalytická částice na podložce, 2) adsorpce prekurzoru na povrchu katalytické částice, 3) tvorba karbidů, 4) utváření uhlíkové obálky, 5) vytlačení katalytické částice a adsorpce dalšího prekurzoru, 6a) pomalý „krokový“ růst nanovlákn, 6b) rychlý kontinuální růst nanovlákn [15].	19
Obr. 11: Schéma syntézy metodou laserové ablace [10].	20
Obr. 12: Znázornění procesu úpravy uhlíkových nanotrubiček a sorpce iontů těžkých kovů (M^{2+}) [22].	21
Obr. 13: Soustava skenovacího elektronového mikroskopu [24].	23
Obr. 14: Interakce vzorku s elektronovým svazkem, které je doprovázeno emisí různých typů částic a záření. Převzato a upraveno podle [25].	25
Obr. 15: Proces adsorpce (světle modrá) a desorpce (červená) plynu na povrchu studovaného vzorku [29].	27
Obr. 16: Schéma transmisní Mössbauerovy spektroskopie [30].	28
Obr. 17: Porovnání mikročástic syntetizovaných metodou CVD při teplotách 800, 900, 1000 a 1100 °C.	32
Obr. 18: Porovnání střední (vlevo) a velké (vpravo) velikosti práškové oceli.	33
Obr. 19: Porovnání produktů v závislosti na množství prekurzoru. A) 1 ml, B) 2 ml a C) 4 ml.	34
Obr. 21: Ukázka Fe-C mikročástic. A) Primární snopovitý uhlíkový obal, B) Sekundární uhlíkový obal.	35
Obr. 20: Fe-C mikročástice (vlevo) a její chemické mapování EDS (vpravo).	36
Obr. 22: Měření velikostí (průměru) uhlíkových trubicovitých nanostruktur. Na A a B.1 (případně ve zvětšení B.2) jsou znázorněny shluky uhlíkových nanostruktur. Na C je potom samostatné uhlíkové trubicovitý útvar.	36

Obr. 23: Izoterma Fe-C mikročástic (syntetizovaných při 1000 °C s využitím 200 mg práškové oceli a 2,5 ml toluenu). Adsorpční křivka (červená), desorpční křivka (modrá).....	38
Obr. 24: Mössbauerovo spektrum Fe-C mikročástic (syntetizováno při 1100 °C) měřené při 300 K...	39
Obr. 25: Mössbauerovo spektrum Fe-C mikročástic (1100 °C) měřené při 5 K.	39
Obr. 26: Mössbauerovo spektrum Fe-C mikročástic (1100 °C) měřené při 300 K po ochlazení na 5 K.	39
Obr. 27: Mössbauerovo spektrum Fe-C mikročástic (syntetizováno při 1000 °C) měřené při 300 K...	40
Obr. 28: Mössbauerovo spektrum Fe-C mikročástic (1000 °C) měřené při 5 K.	40
Obr. 29: Mössbauerovo spektrum Fe-C mikročástic (1000 °C) měřené při 300 K po ochlazení na 5 K.	41
Obr. 30: Mössbauerovo spektrum Fe-C mikročástic (1000 °C) měřené při 300 K po ochlazení na 5 K v přítomnosti vnějšího magnetického pole.	41
Obr. 31: Mössbauerovo spektrum práškové oceli CL50WS (žiháno při 900 °C) měřené při 300 K.....	42
Obr. 32: Mössbauerovo spektrum práškové oceli CL50WS (900 °C) měřené při 5 K.....	42
Obr. 33: Mössbauerovo spektrum práškové oceli CL50WS (900 °C) měřené při 300 K po ochlazení na 5 K.....	42

Seznam tabulek

Tabulka 1: Chemické složení práškové oceli CL50WS. Uvedeno v procentech. Sestaveno podle přílohy 1.....	10
Tabulka 2: Procentuální zastoupení fázových složek v práškové oceli CL50WS [10].....	11
Tabulka 3: Přehled publikací využívaných CNTs jako sorbent iontů těžkých kovů a jejich dosažené maximální adsorpční kapacity při daném pH.....	22
Tabulka 4: Tabulka měřených vzorků mikročástic.	37
Tabulka 5: Výsledné hodnoty naměřených Mössbauerových hodnot, kde DMP představuje distribuci magnetických polí, B magnetické pole, IS isomerní posun a LW šířka čáry. Nejistoty měření jsou pro zastoupení fází $\pm 2\%$, pro $B \pm 1$ T, pro IS a $LW \pm 0,02$ mm/s.....	43

Přílohy

Příloha 1: Chemické složení práškové oceli CL50WS.

Dostupné z: <https://www.landre-webshop.nl/en/concept-laser-hard-tool-steel.html>.

CL 50WS is a powder material for the production of tool inserts with conformal cooling, which can be used for series injection moulding as well as for die-casting.

Hot-work steel 1.2709 (powder)

26
Fe
55,847



Source: Werkzeugbau Siegfried Hofmann GmbH

CHEMICAL COMPOSITION

Component	Indicative value (%)
Fe	Balance
C	≤ 0,03
Si	≤ 0,10
Mn	≤ 0,15
P	≤ 0,010
S	≤ 0,010
Cr	≤ 0,25
Mo	4,50 - 5,20
Ni	17,0 - 19,0
Ti	0,80 - 1,20
Co	8,50 - 10,0