

Univerzita Palackého v Olomouci
Přírodovědecká fakulta
Katedra experimentální fyziky

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Václav Blechta

Příprava a charakterizace nanočástic elementárního železa pomocí vysokoteplotní RTG práškové difrakce

Studijní obor: Aplikovaná fyzika

Vedoucí práce: Mgr. Jan Filip, Ph.D.,

2010

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu Mgr. Janu Filipovi, Ph.D. za ochotu a laskavost, čas, který mi věnoval, a za uvedení do vzrušujícího světa vědy a výzkumu. Děkuji i ostatním zaměstnancům Centra výzkumu nanomateriálů za jejich ochotu a spolupráci.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejněním.

V Olomouci dne 23. dubna 2010

Václav Blechta

"By convention there is colour, by convention sweetness, by convention bitterness, but in reality there are atoms and space."

Democritus

Abstrakt: Tato práce je zaměřena na syntézu nanočástic elementárního železa z hematitu termicky indukovanou reakcí v pevné fázi ve vodíkové atmosféře. Pro in-situ sledování průběhu reakce a charakterizaci syntetizovaných nanočástic elementárního železa je použita metoda vysokoteplotní RTG práškové difrakce. V teoretické části je popsána metoda RTG práškové difrakce. Výsledky experimentů ukazují závislosti velikosti nanočástic elementárního železa a kinetiky reakce na podmínkách udržovaných během syntézy (tlak a průtok vodíku, teplota v oblasti vzorku). Výsledky jsou doplněny o snímky syntetizovaných nanočástic elementárního železa ze skenujícího elektronového mikroskopu.

Klíčová slova: Nanočástice elementárního železa, vysokoteplotní RTG prášková difrakce, Rietveldova analýza, reakce v pevné fázi, hematit, magnetit

Abstract: This paper is focused on synthesis of nanoscale zero-valent iron particles from hematite by thermally-induced solid-state reaction in hydrogen atmosphere. The high-temperature X-Ray powder diffraction method is used for in-situ observation of the reaction and characterization of synthesized nanoscale zero-valent iron particles. The X-Ray powder diffraction is described in theoretical part. Experimental results show dependences of size of nanoscale zero-valent iron particles and reaction kinetics on reaction conditions (such as pressure and flow of hydrogen gas, temperature at the sample). Results are supplemented with scanning electron microscope images of synthesized nanoscale zero-valent iron particles.

Key words: Nanoscale zero-valent iron particles, high-temperature X-Ray powder diffraction, Rietveld refinement, solid-state synthesis, hematite, magnetite

Obsah

1 Úvod	6
2 Teorie	7
2.1 Fázový přechod	7
2.2 RTG difrakce	7
2.3 Fázová identifikace	11
2.4 Kvantitativní fázová analýza a výpočet střední velikosti koherentních domén	11
3 Metodika	12
3.1 Vysokoteplotní prášková difrakce	12
3.2 Skenovací elektronová mikroskopie	14
3.3 Strategie a cíl experimentu	15
4 Výsledky a diskuze	18
4.1 Měření za různých tlaků vodíku s rostoucí teplotou	18
4.2 Měření za různých průtoků vodíku s rostoucí teplotou	22
4.3 Isotermická měření	23
4.4 Snímky ze SEM	26
4.5 Závěry	28
5 Literatura	29

1 Úvod

Obecně se za nanočástice považují objekty menší než sto nanometrů. Pozornost této práce je směřována na nanočástice elementárního železa (nZVI = nanoscale zero-valent iron, nano- Fe^0). Nanočástice elementárního železa mají podstatně jiné katalytické, elektrické, magnetické a optické vlastnosti než mikroskopické částice železa [1, 2]. Proto nanočástice nacházejí díky svým specifickým vlastnostem využití v nejrůznějších sférách vědy a průmyslu. V současné době se nanočástic elementárního železa využívá zejména při dekontaminaci znečištěných podzemních vod. Při této aplikaci se uplatňuje jejich lepší mobilita horninovým prostředím, větší měrný povrch a tedy i vyšší reaktivita nanočástic elementárního železa. Obecně se nanočástice elementárního železa skládají z jádra tvořeného elementárním železem a obalu z oxidů železa, tvoří tzv. core-shell strukturu. Povrch nanočástic může být dále stabilizován vhodným povrchově aktivním činidlem [3].

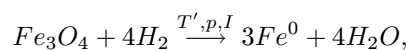
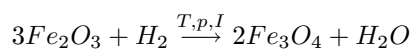
Nanočástice elementárního železa lze připravit různými metodami. V Centru výzkumu nanomateriálů Univerzity Palackého v Olomouci [4] připravujeme nanočástice elementárního železa termicky indukovanou redukční reakcí v pevné fázi. Jako prekurzor pro přípravu nanočástic elementárního železa lze použít přírodní ferrihydrit $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ [5] nebo hematit Fe_2O_3 , který jsme zvolili jako prekurzor v této práci.

U nanočástic elementárního železa připravených reakcemi v pevné fázi z vhodného prekurzoru nás zajímá jejich fázové složení (tzn. krystalová struktura), velikost částic a jejich morfologie. Velikost syntetizovaných nanočástic závisí na podmínkách (teplota, tlak, průtok redukčního plynu, čas), které jsou během syntézy udržovány. Cílem této práce je provést sérii experimentů a studovat závislosti velikosti částic a doby jejich vzniku na různých reakčních podmínkách. K tomu nám poslouží vysokoteplotní RTG prášková difrakce a Rietveldova analýza pro kvantitativní fázovou analýzu a určení velikosti částic.

2 Teorie

2.1 Fázový přechod

Nanočástice elementárního železa (Fe^0) získáme jako produkt termicky indukované redukční reakce v pevné fázi ("solid-state" syntéza). To znamená, že vhodný prekurzor, který je v pevném skupenství, zahříváme v redukční atmosféře. Jako prekurzor pro přípravu nanočástic elementárního železa (Fe^0) jsme použili hematit ($\alpha-Fe_2O_3$). Redukční atmosféru představuje vodík H_2 . Hematit v podobě jemného prášku zahříváme nebo udržujeme ve vysoké teplotě a za průtoku vodíku, tím mu dodáváme energii ve formě tepla. Hematit se po dodání potřebné tepelné energie Q (zvyšujeme teplotu v okolí vzorku) transformuje na magnetit (Fe_3O_4), který se opět po dodání určité energie transformuje na elementární železo. Jedná se tedy o endotermickou reakci. Všechny tři sloučeniny, které se reakce účastní, jsou v pevném skupenství. Schématicky lze reakci zapsat pomocí dvou rovnic:



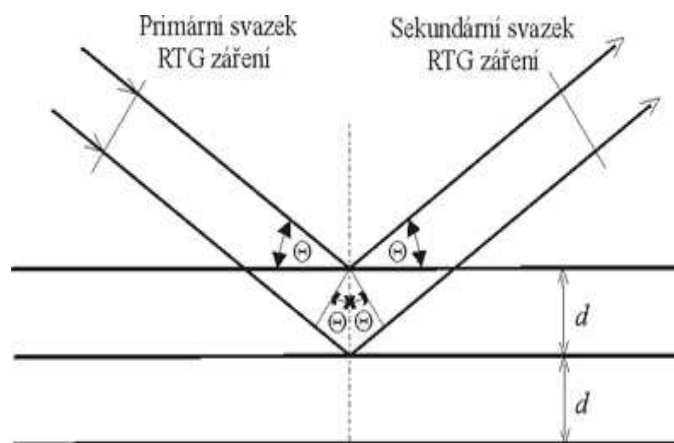
kde T (obecně různé od T') značí teplotu, p tlak vodíku a I průtok vodíku v oblasti vzorku. Vedlejším produktem reakce jsou plynné vodní páry H_2O .

2.2 RTG difrakce

RTG prášková difrakce byla v minulosti popsána v mnoha odborných textech, například v [6, 7, 8]. Jedná se o běžnou laboratorní techniku určenou k fázové identifikaci a kvantitativní strukturní analýze krystalických materiálů.

Rentgenové záření je elektromagnetické záření, jehož vlnová délka se pohybuje v oblasti 10^{-11} až 10^{-8} m. Protože vzdálenost mezi atomy ve strukturách krystalů je obvykle řádově 10^{-10} m ($= \text{Å}$), využívá se v praxi pro strukturní analýzu krystalů záření o podobné vlnové délce. Při průchodu rentgenového záření strukturou krystalu dochází k jevu, který se nazývá difrakce. Ze studia tohoto jevu se vychází při řešení struktury krystalů.

Při dopadu rentgenového záření na hmotu se elektrony v obalech atomů rozkmitají s frekvencí odpovídající vlnové délce záření. Kmitající elektrony se stávají zdrojem sekundárního rentgenového záření, které se od nich šíří všemi směry. Důsledkem interference těchto parciálních vlnění je za jistých okolností zesílení rozptýleného rentgenového záření v určitých diskrétních směrech a zeslabení v ostatních. Na trojrozměrně periodické struktuře může dojít k difrakci rentgenového záření, musí však být splněny jisté geometrické podmínky mezi svazkem dopadajícího rentgenového záření a orientací struktury krystalu. Tyto podmínky lze vyjádřit dvěma způsoby: Braggovou rovnicí nebo soustavou tří Laueho rovnic. Oba způsoby jsou popisem stejného jevu a matematicky jsou vzájemně ekvivalentní.



Obrázek 1: Difrakce RTG záření na krystalových rovinách [8]

Braggova rovnice (1) popisuje difrakci jako odraz rentgenového záření na strukturních rovinách krystalu. Představme si svazek rovnoběžných paprsků rentgenového záření o vlnové délce λ , který dopadá pod úhlem Θ na osnovu mřížkových rovin vzdálených od sebe o hodnotu d (Obr. 1). Záření se "odráží" od osnovy rovin pod stejným úhlem Θ . K zesílení (konstruktivní interference) difraktovaného záření dojde právě tehdy, když se paprsek difraktující na jedné rovině zpozdí vůči paprsku difraktujícímu na vedlejší rovině o celý násobek jeho vlnové délky λ . To je splněno právě tehdy, když platí Braggova rovnice

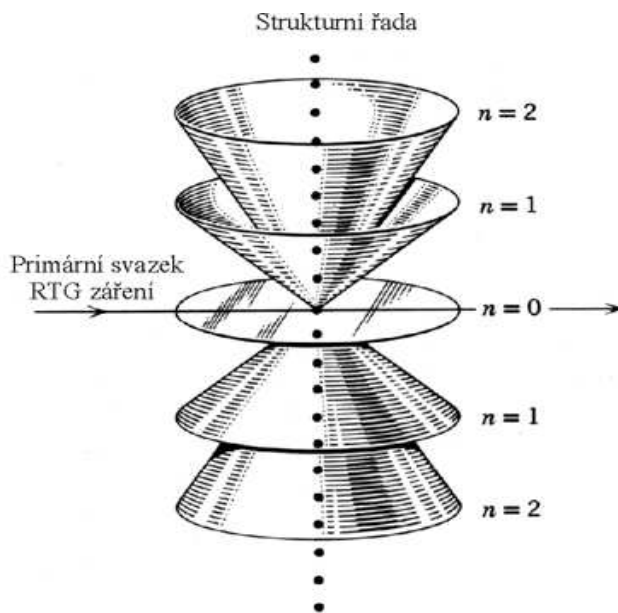
$$2d \cdot \sin\Theta = n \cdot \lambda, \quad (1)$$

kde n je řád difrakce a platí, že $n = 1, 2, 3, \dots$

Jiným způsobem popisu difrakce rentgenového záření na krystalech jsou Laueho rovnice. Difrakci si představujeme jako ohyb záření na trojrozměrné (prostorové) mřížce. Představme si svazek paprsků rentgenového záření s vlnovou délkou λ , který dopadá na řadu stejně vzdálených atomů pod úhlem α_0 . Každý z atomů se stane zdrojem sekundárního záření. Jednotlivá parciální záření spolu interferují, takže v některých směrech dojde k zesílení záření. Tyto směry jsou rozloženy na povrchu sousých kuželů, jejichž osou je řada atomů, na níž k difrakci dochází, a které mají vrcholový úhel α (Obr. 2). Kužely lze popsat rovnicí (2):

$$a \cdot (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h \cdot \lambda, \quad (2)$$

kde a je velikost vektoru charakterizujícího směr řady atomů a vzdálenost mezi nimi, h je celé číslo a jedná se o tzv. Millerův index [7].



Obrázek 2: Laueho difrakční kužely nultého, prvního a druhého řádu [8]

Krystalová struktura je ovšem trojrozměrná, proto musí být takové podmínky tři, aby každá popisovala periodicitu krystalu v jednom rozměru. K difrakci dochází pouze tehdy, když jsou splněny všechny tři podmínky současně. Pomocí těchto tří Laueho rovnic (3), (4) a (5) lze ukázat, proč má difraktované

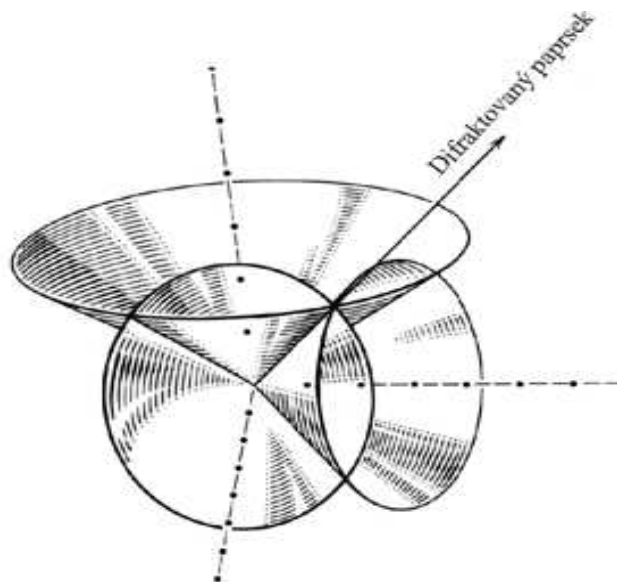
záření charakter svazku rovnoběžných paprsků: difraktovaný svazek se šíří směrem, v němž se současně protínají všechny tři kužely (Obr. 3). Laueho podmínky mají tvar:

$$a.(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h.\lambda \quad (3)$$

$$b.(\cos\beta - \cos\beta_0) = k.\lambda \quad (4)$$

$$c.(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l.\lambda, \quad (5)$$

kde h, k, l jsou celá čísla a rovnají se Millerovým indexům osnov mřížkových rovin hkl násobeným řádem difrakce n . Např. 200 je druhý řád difrakce na osnově 100, 222 je difrakce druhého řádu na osnově 111.



Obrázek 3: Prostorový model - průnik Laueho kuželů [8]

Práškové metody slouží ke zkoumání struktury materiálů ve formě prášku. Prášek krystalického materiálu je složen z velkého množství různě orientovaných malých krystalků (krystalitů). Tyto krystality zauímají různé polohy vzhledem k dopadajícímu záření a v každém okamžiku jsou některé z nich orientovány tak, že je pro některou osnovu mřížkových rovin splněna Braggova rovnice. K difrakci dojde vždy, když nějaká osnova mřížkových rovin svírá s dopadajícím paprskem Braggův úhel. Různě orientované krystality budou difraktovat

do různých směrů, paprsky záření difraktovaného od jedné osnovy rovin se tedy budou šířit po povrchu kužele.

2.3 Fázová identifikace

Pro fázovou identifikaci materiálu využíváme software X'Pert HighScore Plus, který umožňuje identifikovat fáze ve zkoumaném krystalickém materiálu. Difrakční záznam je v podstatě vektor, který úhlu 2θ přiřazuje intenzitu difraktovaného záření. Každé krystalové struktuře přísluší takový specifický vektor. Existuje počítačová databáze přesných difrakčních záznamů většiny známých krystalických materiálů, se kterou program porovná pomocí jeho funkce Search&Match Analysis získaný difrakční záznam a podle zvolených priorit navrhne kandidáty - materiál, jehož struktura odpovídá difrakčnímu záznamu vzorku. Nezbytně program také určí, s jakou pravděpodobností vzorek opravdu obsahuje kandidáta. Lze tedy stanovit relativně přesně fázi neznámého vzorku, pokud je v databázi.

2.4 Kvantitativní fázová analýza a výpočet střední velikosti koherentních domén

Software X'Pert HighScore Plus disponuje užitečnými výpočetními metodami a je hlavním nástrojem při charakterizaci materiálu. Například umožňuje pomocí Rietveldovy analýzy stanovit poměrné zastoupení jednotlivých fází ve vzorku. Jedná se o numerický proces, kdy program na získaný profil fituje zvolené profily z databáze a poté pro každou fázi určí, v jaké míře se ve vzorku vyskytuje. Je podstatné, že fáze, jejichž poměrné zastoupení ve vzorku chceme určit, volí uživatel programu, nikoliv program sám. Je tedy nezbytné získat předchozí analýzou stoprocentní jistotu o tom, které fáze se ve vzorku skutečně vyskytují.

Dále nás samozřejmě zajímá velikost částic. Nejlépe bychom si přáli podívat se na syntetizované nanočástice elementárního železa elektronovým mikroskopem (zvětšení až 1 500 000 krát), který by nám detailně odhalil nejen velikost částic ale i další zajímavé morfologické vlastnosti syntetizovaných nanočástic elementárního železa. Nicméně, jak víme, železo při kontaktu s kyslíkem v atmosféře velice rychle oxiduje a na povrchu nanočástice tak zpětně vznikají oxidy železa jako hematit, magnetit a jiné (tzv. Core-shell struktura) [2, 5].

V naší laboratoři bylo technicky nemožné vyjmout syntetizovaný materiál z vysokoteplotní komůrky a přenést jej bez kontaktu s kyslíkem do elektronového mikroskopu. Proto využíváme Rietveldovu analýzu, která na základě rozšíření a poměrů intenzit píků stanovuje střední velikost koherentních domén (MCL) jednotlivých fází [1].

3 Metodika

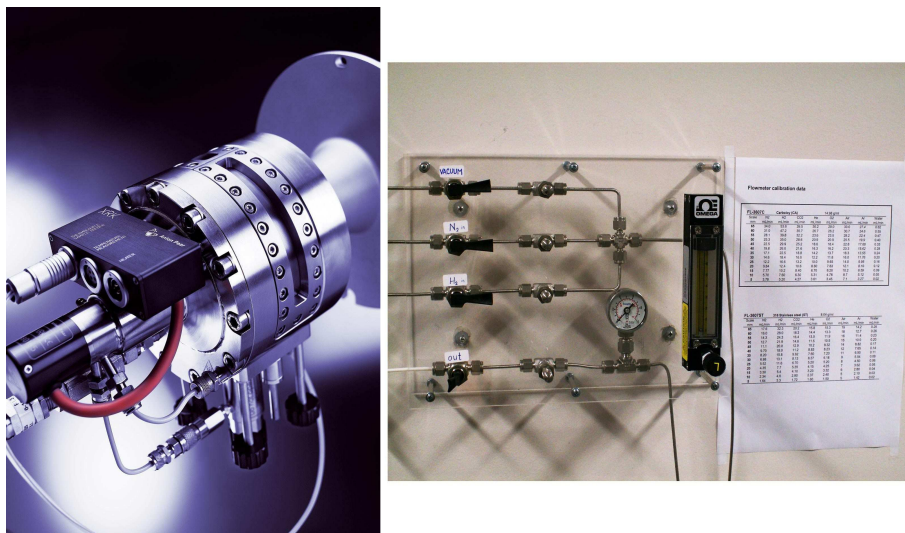
3.1 Vysokoteplotní prášková difrakce



Obrázek 4: RTG práškový difraktometr X'Pert PRO MPD [9]

Pro charakterizaci syntetizovaného materiálu a pozorování průběhu syntézy jsme použili RTG práškového difraktometru X'Pert PRO MPD (PANalytical). Metoda RTG práškové difrakce je standardní technikou pro identifikaci krystalických látek, stanovení strukturálních vlastností práškového materiálu a kvantitativní analýzu. Dokážeme tedy z difrakčního profilu určit poměrné zastoupení dané fáze ve vzorku a střední velikost koherentních domén. Dále je možné provádět vysokoteplotní měření, měření v oxidační/redukční atmosféře nebo ve vakuu. V našem případě se jedná o in-situ pozorování reakce v pevné fázi ve vodi-

kové (redukční) atmosféře ve vysokoteplotním modu. Můžeme provádět měření za různých tlaků (až 10 barů) a průtoků plynů (až 50 ml/min). Podrobně je difraktometr také popsán v [9].



Obrázek 5: Vysokoteplotní reakční komůrka XRK 900 (vlevo) a konstrukční řešení řízení průtoku/tlaku reakčních plynů (vpravo)[5]

Parametry použitého RTG práškového difraktometru X'Pert PRO MPD (PANalytical):

Záření: CoK_{α} (napětí 40 kV, proud 30 mA)

Typ goniometru: vertikální

Rozsah úhlu 2θ : 0-150°

Detektor: rychlý, lineární poziční citlivý detektor (X'Celerator)

Uspořádání: V základním provedení pracuje difraktometr v Bragg-Brentanově parafokusujícím uspořádání s fixní divergenční a protirozptylovou clonou. Další možností je měření v transmisní geometrii na plochém vzorku (pro tento i předchozí případ lze využít automatický podavač vzorků s 15 pozicemi) a transmisní měření ve skleněné kapiláře (Debye-Scherrerova geometrie).

Teplotní rozsah měření: 25°C až 900°C (při použití reakční komůrky XRK900, Anton Paar GmbH)

Optické členy: programovatelné divergenční a protirozptylové clony, hybridní monochromátor (výběr čisté $\text{K}_{\alpha 1}$ spektrální čáry), Sollerovy clony 0,02 rad

Používaný software: X'Pert Data Collector, X'Pert Data Viewer a HighScore Plus

Dostupné databáze: PDF-4+, ICSD (verze 1.4.2, 2007-2)

3.2 Skenovací elektronová mikroskopie



Obrázek 6: Skenovací elektronový mikroskop SU6600 (Hitachi)

Další použitou analytickou metodou je skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Zdrojem elektronů je elektronová tryska, nejčastěji wolframové žhavané vlákno, umístěné ve Wehneltově válci. Elektrony jsou urychlovány směrem ke vzorku urychlovacím napětím. Svazek elektronů je zaostřován elektromagnetickými čočkami. Tubus obsahuje zpravidla jednu nebo více kondenzorových čoček, objektivovou čočku, vychylovací cívky rastrů a cívky stigmátorů pro korekci astigmatismu. Dopad paprsku elektronů na vzorek způsobí emisi sekundárních elektronů (SE = Secondary Electrons) a zpětně odražených elektronů (BSE = back-scattered electrons), které nesou informaci o povrchu a složení vzorku a jsou následně detekovány a analyzovány. Skenovací (též rastrovací nebo řádkovací) elektronový mikroskop zobrazuje povrch vzorku, svazek se pohybuje po vzorku řádek po řádku v jakémsi neviditelném rastru a výsledný obraz se

vytváří postupným skenováním.

Z kvantové teorie víme, že elektronu pohybujícímu se rychlostí blízkou rychlosti světla c s energií E můžeme přiřadit vlnovou délku λ . Z rovnice (6) plyne, že čím je energie elektronu větší, tím kratší je příslušná vlnová délka (h je Planckova konstanta, U_{acc} urychlovací napětí, e elementární náboj elektronu). Čím kratší je vlnová délka záření, tím menší objekty a jejich detailní struktury jsme schopni pomocí takového záření pozorovat.

$$E = U_{acc} \cdot e = h \cdot f = h \cdot c / \lambda \quad (6)$$

Parametry použitého skenovacího elektronového mikroskopu SU6600 (Hitachi) [4]:

Detekční módy: sekundární elektrony (SE), zpětně odražené elektrony (BSE)

Rozlišení: 1,2 nm (SE), 3,5 nm (BSE)

Urychlovací napětí: 0,5 – 30 kV

Zvětšení: 10 – 600 000

Zářič: ZrO/W Schottky

Proud paprsku: 1 pA – 200 nA

Velikost vzorku: max. průměr 150 mm, max. tloušťka 40 mm

Doplňky: energiově disperzní RTG spektrometr (EDX), low-vacuum mode 10 – 300 Pa

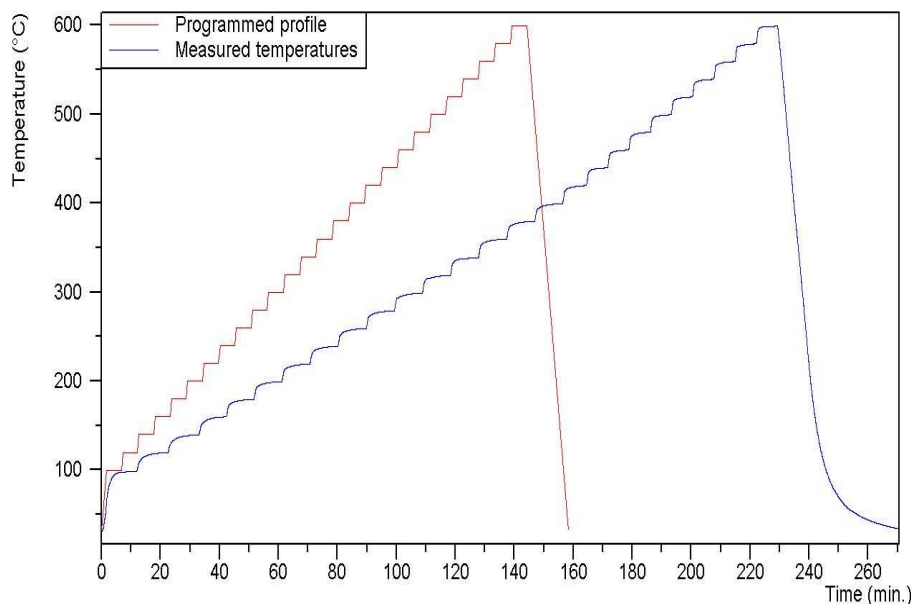
Rok výroby: 2008

3.3 Strategie a cíl experimentu

Předpokládáme, že podmínky během termicky indukované syntézy nanočástic železa mají vliv na vlastnosti připraveného produktu. Takovými podmínkami jsou zejména tlak a průtok redukčního plynu. Z výsledků našich nepublikovaných experimentů předpokládáme, že je-li tlak vodíku v oblasti vzorku větší, dojde k úplné transformaci hematitu na kovové železo dříve, tedy při nižší teplotě, než by tomu bylo za menšího tlaku, a rovněž předpokládáme, že velikost vzniklých částic bude zároveň menší.

Provedli jsme sérii experimentů, kdy jsme použili vždy stejné nastavení aparatury a počáteční podmínky: hmotnost prekursoru $m_0 = 0,1\text{g}$, průtok vodíku

$I = 30\text{ml/min}$. Ovšem nastavili jsme vždy jinou hodnotu tlaku vodíku v oblasti vzorku (1, 3, 5 a 7 bar). Teplotu jsme zvyšovali s krokem 20°C od teploty minimální 100°C až do 600°C ; při některých měřeních byla konečná teplota nižší, protože k syntéze nanočástic železa došlo dříve a nebylo dále nutné vzorek zahřívat. Teplotní profil experimentů znázorňuje graf na obrázku 7.



Obrázek 7: Teplotní profil

Jako prekurzor pro syntézu nanočástic elementárního železa používáme hematit 110 M od firmy Bayferrox. Z našich nepublikovaných výsledků několika experimentů víme, že hematit od výrobce Bayferrox obsahuje nečistoty; jedná se o nečistoty typu: $BaSO_4$, sloučeniny křemíku, případně jiné. Mimo to se do vzorku mohou - v minimálním množství - dostat nečistoty při manipulaci se vzorkem v laboratoři. Tyto nečistoty se podílejí na chybě měření, ovšem pokud se ve vzorku skutečně vyskytují, tak v zanedbatelném množství. Při všech experimentech byl použit stlačený vodík typ 5.0 od firmy Messer Technogas.

Dále jsme chtěli studovat závislost velikosti syntetizovaných nanočástic elementárního železa a teploty úplné transformace na průtoku vodíku v oblasti vzorku. Postupovali jsme analogicky s experimenty, kdy jsme pozorovali závislost na tlaku vodíku. Zde tedy tlak při každém měření nastavíme na konstantní hodnotu atmosférického tlaku. Opět jsme použili pokaždé stejné nastavení apa-

ratury a počáteční podmínky: hmotnost prekurzoru $m_0 = 0,1\text{g}$. Teplotu jsme zvyšovali s krokem 20°C . Průtok vodíku v oblasti vzorku jsme nastavili pro různé experimenty této série na hodnoty 10, 30 a 50 ml/min.

Následná isotermická měření provádíme tím způsobem, že standartně připravíme vzorek (hematit) a vložíme jej do vysokoteplotní komůrky. Nastavíme schéma experimentu tak, že nejprve se teplota zvýší s rychlostí ohřevu $40^\circ\text{C}/\text{min}$ na určitou hodnotu (vyšší než pokojovou) a tuto teplotu udržujeme po celou dobu měření. V pravidelných časových intervalech (10 min) provádíme scan vzorku a sledujeme, jak probíhá transformace na železo, tedy stanovujeme poměrná zastoupení fází. Rovněž sledujeme střední velikost koherentních domén. Tím, že teplotu v okolí vzorku udržujeme na vysoké hodnotě, dodáváme materiálu tepelnou energii a dochází k transformaci. Předpokládáme, že při vyšší teplotě dojde k úplné transformaci na železo za kratší dobu. Ovšem podstatné je, jaký vliv bude mít zvolení teploty na velikost syntetizovaných nanočástic elementárního železa.

Uvědomme si nyní některé technické a bezpečnostní požadavky, které je nutné dodržet. Vždy, když dojde k úplné syntéze nanočástic železa a měření je tím pádem dokončeno, čekáme, až teplota v komůrce klesne na pokojovou teplotu (viz graf na obrázku 7) a bude možné ji otevřít. Ovšem železo, jak víme, při kontaktu s kyslíkem velmi rychle oxiduje, což je doprovázeno vzrůstem teploty. V komůrce je ovšem během měření vodík, který je výbušný, a při zvýšené teplotě vzorku vlivem oxidace nanočástic železa by se mohl vznítit. Tomuto riziku předcházíme tak, že po ochlazení komůrky propláchneme celý systém dusíkem a tím vytlačíme veškerý vodík. Tím pádem se oxidující železo nemůže do kontaktu s vodíkem dostat.

4 Výsledky a diskuze

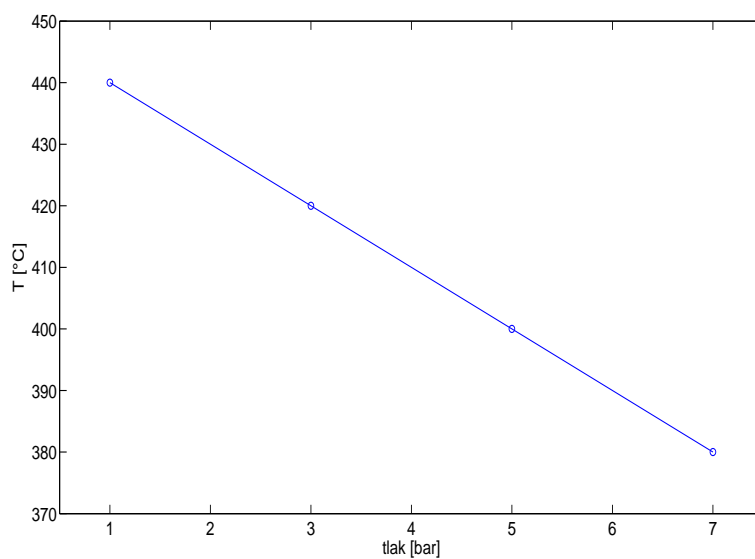
4.1 Měření za různých tlaků vodíku s rostoucí teplotou

tlak H_2 [bar]	T_{Fe} [°C]	MCL [nm]
1	440	33
3	420	31
5	400	30
7	380	28

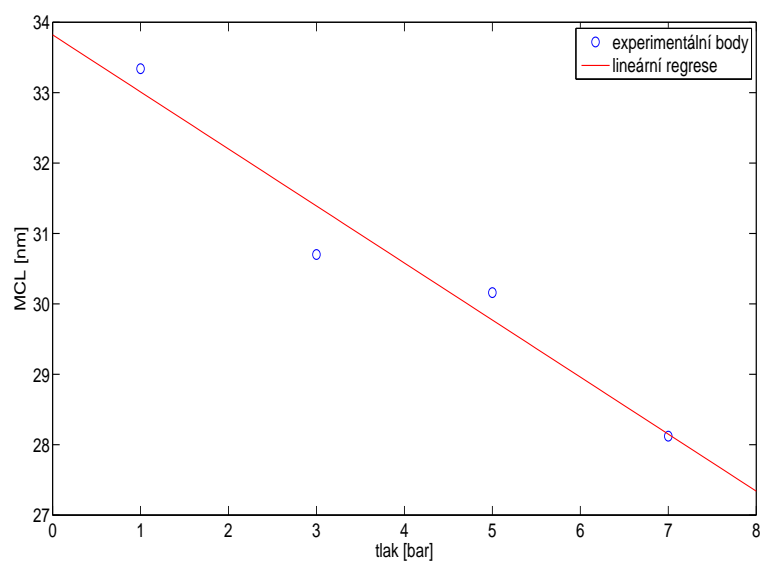
Tabulka 1: Teplota syntézy nanočástic elementárního železa a střední velikost koherentních domén (MCL) syntetizovaných nanočástic elementárního železa při různých tlacích vodíku

V tabulce 1 jsou uvedeny výsledky experimentů s konstantním průtokem vodíku, ale provedené za různých tlaků, kde T_{Fe} symbolizuje teplotu syntézy nanočástic elementárního železa, při níž ze vzorku vymizí magnetit, takže poměrné zastoupení kovového železa ve vzorku je 100 % (ve skutečnosti zůstanou v materiálu různé příměsy nečistot, takže čisté stoprocentní železo nikdy nezískáme). Z výsledků měření uvedených v tabulce 1 v prvních dvou sloupcích lze vidět, že pokud je během syntézy tlak vodíku v okolí vzorku vyšší, dochází k úplné, dokončené transformaci na železo dříve. Neboli s rostoucím tlakem vzniká čisté železo při nižší teplotě, jak ukazuje graf na obrázku 8, a střední velikost koherentních domén nanočástic elementárního železa při této hraniční teplotě je menší pro vyšší hodnoty tlaku vodíku (viz graf na obrázku 9).

Porovnání grafů pro poměrné zastoupení fází na obrázku 10 a obrázku 11 nás vede k totožnému závěru. Můžeme si například všimnout, že křivka poměrného zastoupení fází pro magnetit je užší při tlaku 7 bar (obrázek 11) než při tlaku 1 bar (obrázek 10), a potvrzuje se tak hypotéza, že při vyšším tlaku redukčního plynu transformace probíhá rychleji. Analogicky bychom samozřejmě mohli studovat poměrné zastoupení ostatních fází a dospěli bychom ke stejným závěrům. Také si všimněme, že ke změně fáze nedochází okamžitě, ale postupně. Pro korektnost dodejme, že jednotlivé křivky poměrného zastoupení dané fáze jsou proloženy experimentálními daty. Při tlaku vodíku 7 bar (obrázek 11) probí-



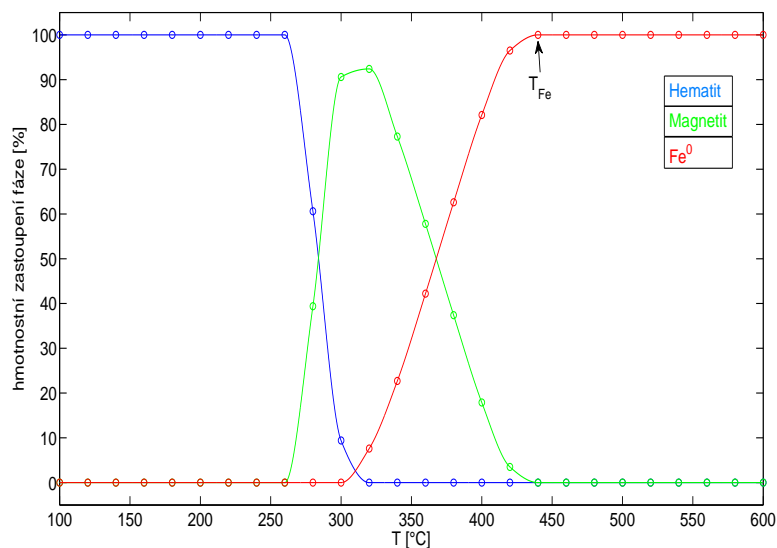
Obrázek 8: Teplota syntézy nano- Fe^0 v závislosti na tlaku H_2



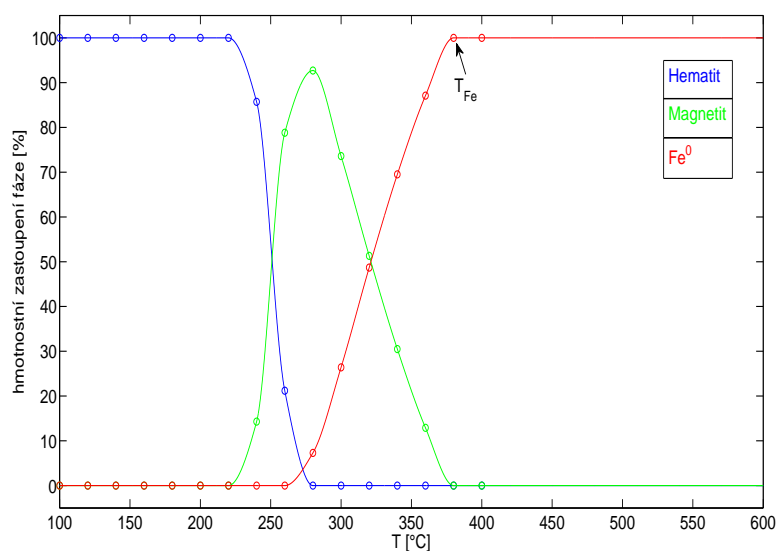
Obrázek 9: Střední velikost koherentních domén syntetizovaného nano- Fe^0 v závislosti na tlaku H_2

halo měření pouze po teplotu 400°C. Po tuto teplotu také máme experimentální hodnoty poměrného zastoupení jednotlivých fází. Ovšem víme, že zahříváme-li

syntetizované železo, v teplotním intervalu 400-600°C již k žádným fázovým změnám nedochází, proto můžeme křivky extrapolovat až po hodnotu 600°C pro snazší porovnání obrázků 10 a 11.

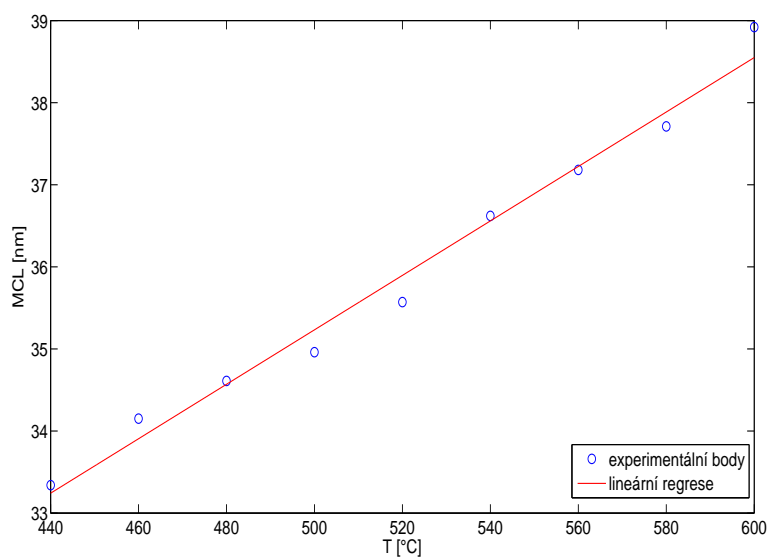


Obrázek 10: Hmotnostní zastoupení fází v závislosti na teplotě; tlak H_2 1 bar



Obrázek 11: Hmotnostní zastoupení fází v závislosti na teplotě; tlak H_2 7 bar

Podívejme se, co se děje s nanočásticemi čistého elementárního železa, pokud vzorek dále zahříváme. To ukazuje graf na obrázku 12. Při transformaci na elementární železo jsme z difrakčního záznamu určili střední velikost koherentních domén o něco málo větší než 33 nm při teplotě 440°C. Vzorek jsme nechali dále zahřívát a při teplotě 600°C je střední velikost koherentních domén téměř 39 nm. Lze snadno vypořozovat rostoucí trend, tedy zahříváme-li dále syntetizované nanočástice elementárního železa ve vodíkové atmosféře, střední velikost koherentních domén se zvětšuje.



Obrázek 12: Střední velikost koherentních domén nano- Fe^0 v závislosti na teplotě v oblasti vzorku; nano- Fe^0 připraveno s rostoucí teplotou za tlaku vodíku 1 bar a průtoku vodíku 30 ml/min

4.2 Měření za různých průtoků vodíku s rostoucí teplotou

průtok H_2 [ml/min]	T_{Fe} [°C]	MCL [nm]
10	500	36
30	480	34
50	460	35

Tabulka 2: Teplota syntézy nano- Fe^0 a střední velikost koherentních domén (MCL) syntetizovaných nanočástic elementárního železa při různých průtocích vodíku

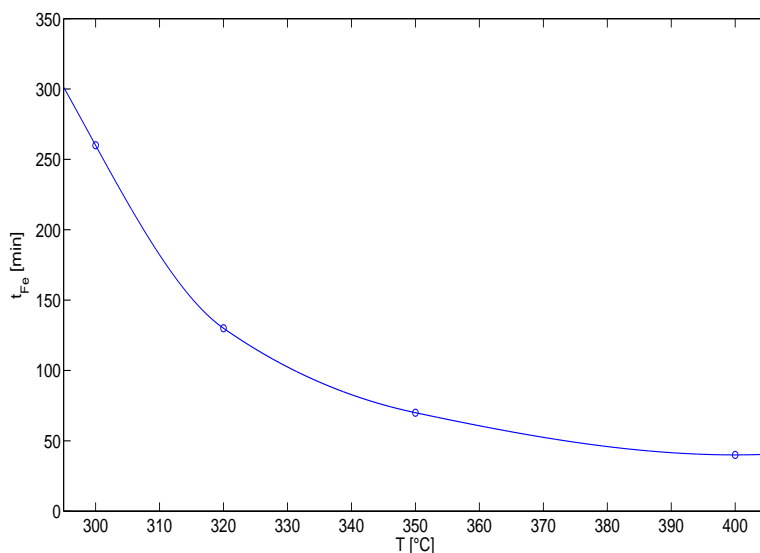
V tabulce 2 jsou uvedeny výsledky měření s konstantním tlakem, ale provedené za různých průtoků vodíku. Teplota T_{Fe} odpovídá bodu (teplotě) kompletní transformace oxidů Fe na kovové Fe^0 . Z výsledků měření za různých průtoků vodíku v oblasti vzorku je patrné, že průtok redukčního plynu má na průběh reakce podobný vliv jako tlak. Tedy čím větší průtok vodíku nastavíme, tím rychleji dochází k úplné syntéze nanočástic elementárního železa. Vysvětlení tohoto jevu spočívá v tom, že při větším průtoku vodíku se do kontaktu se vzorkem dostane i více molekul vodíku, které mají snahu reagovat s kyslíkem v hematitu (magnetitu) a odvádět jej pryč ve formě vodních par.

Střední velikost koherentních domén syntetizovaných nanočástic elementárního železa se za daných podmínek pohybuje kolem 35 nm. Při tlaku vodíku 7 bar jsme dosáhli střední velikosti koherentních domén 28 nm (tabulka 1). Průtok vodíku v oblasti vzorku tedy na velikost částic nemá takový vliv jako tlak, protože k syntéze nanočástic elementárního železa dochází při vyšších teplotách a rozdíly v teplotě syntézy u jednotlivých experimentů jsou menší (tabulka 2).

4.3 Isotermická měření

T [°C]	t_{Fe} [min]	velikost [nm]
300	260	28
320	130	29
350	70	32
400	40	33

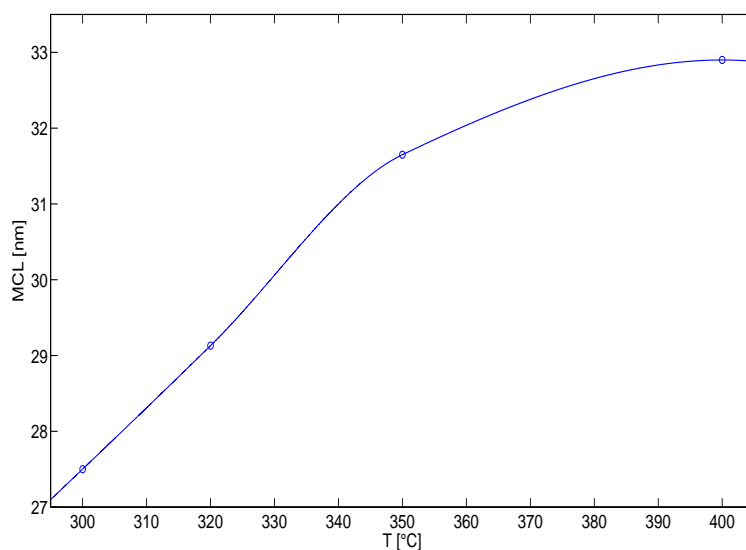
Tabulka 3: Doba syntézy nano- Fe^0 a střední velikost koherentních domén nano- Fe^0 při různých teplotách udržovaných během syntézy v oblasti vzorku



Obrázek 13: Doba syntézy nano- Fe^0 v závislosti na teplotě v oblasti vzorku

U isotermických měření se potvrdil předpoklad, že při vyšší teplotě v oblasti vzorku dojde k syntéze elementárního železa dříve, jak ukazuje graf na obrázku 13 a tabulka 3. Závislost doby syntézy na teplotě v oblasti vzorku připomíná klesající exponenciální funkci. Musíme však vzít v potaz fakt, že prekuzor je v komůrce během doby, kdy se teplota zvyšuje z pokojové teploty na požadovanou hodnotu, kterou chceme během měření udržovat. K transformaci dochází již během tohoto zvyšování teploty. Porovnáváme-li tedy dobu vzniku nano-

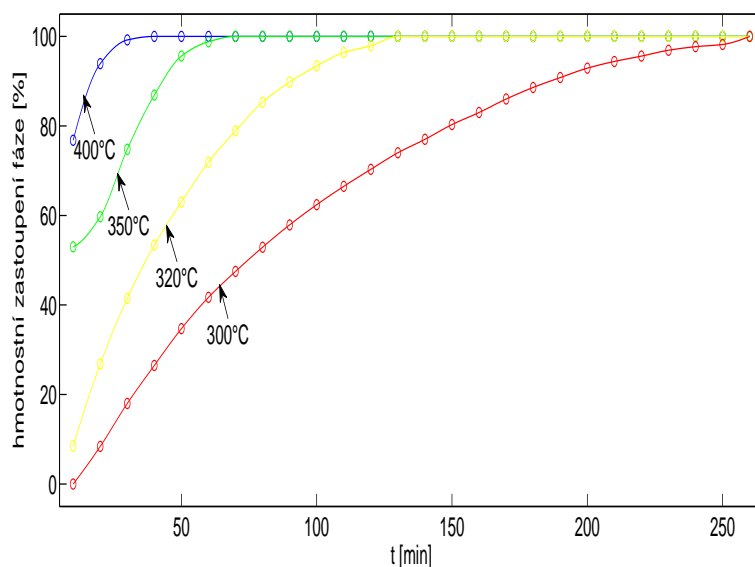
Fe^0 při různých teplotách, je nutné poznamenat, že v čase $t = 0$ např. při teplotě 400°C je reakce v mnohem pokročilejším stádiu než při teplotě 300°C . Pokud bychom vkládali prekurzor do pícky, která je již vyhřátá na požadovanou reakční teplotu, doba transformace by byla delší (víme z provedeného experimentu, který v této práci neuvádíme).



Obrázek 14: Střední velikost koherentních domén syntetizovaného nano- Fe^0 v závislosti na teplotě v oblasti vzorku

Závislost střední velikosti koherentních domén syntetizovaného nano- Fe^0 na teplotě udržované během reakce v oblasti vzorku je rostoucí funkcí (viz graf na obrázku 14). Od určité hodnoty však přepokládáme v této závislosti Plateau, to znamená, že velikost nanočástic nemůže růst do nekonečna, ale musí existovat jakási mez.

Dále jsme provedli následující experiment. Isotermickou syntézou při teplotě 300°C , tlaku vodíku 3 bary a průtoku vodíku 30 ml/min byla připravena směs nanočástic železa a magnetitu. Nechali jsme připravenou směs nanočástic magnetitu a železa po delší dobu (asi týden) v komůrce napuštěné dusíkem při pokojové teplotě. Do systému plynového hospodářství ovšem difundují molekuly kyslíku ze vzduchu skrze netěsnosti. Takových molekul je za daný časový interval jen velmi malý počet. To znamená, že se ke vzorku dostane jen velmi

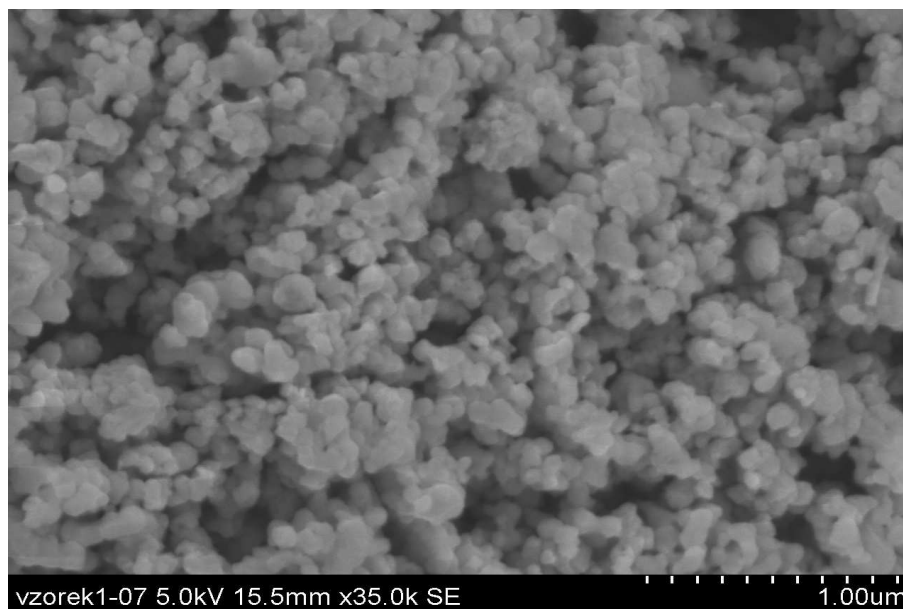


Obrázek 15: Poměrné zastoupení nano- Fe^0 ve vzorku v závislosti na čase při různých teplotách

malý počet molekul kyslíku, které reagují s nanočásticemi elementárního železa, a dochází k pomalé oxidaci na povrchu nanočástic (vzniká tzv. core-shell struktura [6]). Tato pomalá oxidace (pasivace povrchu nanočástice), na rozdíl od rychlé oxidace na vzduchu, kde je přístup molekul kyslíku k částicím prakticky neomezený, není doprovázena prudkým vzrůstem teploty celého vzorku. Tedy k pasivaci povrchu nanočástic elementárního železa došlo již v komůrce; po vyjmutí vzorku na vzduch nanočástice elementárního železa dále neoxidovaly.

Následně jsme stanovili pomocí RTG difrakce procentuální zastoupení železa ve vzorku a porovnali jej se stavem před vyjmutím z vysokoteplotní komůrky. Před oxidací vzorek obsahoval: 26,7 % Fe^0 ; Po oxidaci: 22,7 % Fe^0 . Zbytek tvořil magnetit. Vzorek tedy nanočástice elementárního železa obsahoval i po oxidaci. Pomocí Rietveldovy analýzy jsme určili pravděpodobnou střední velikost koherentních domén nano- Fe^0 na 24 nm a střední velikost koherentních domén magnetitu 27 nm. Získali jsme tedy nanomateriál tvořený směsí magnetit-železo, předpokládáme, jak velké by měly být částice, a můžeme s ním manipulovat na vzduchu.

4.4 Snímky ze SEM

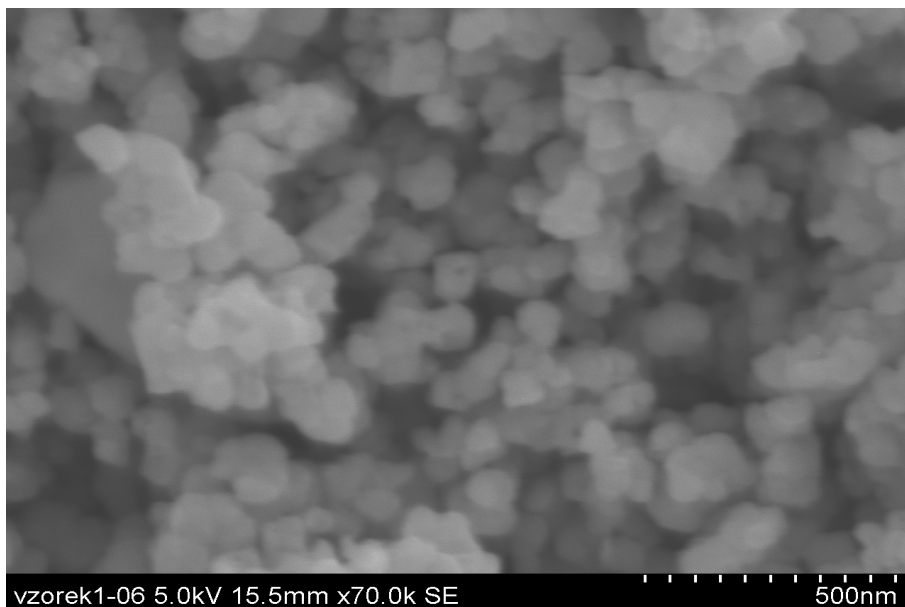


Obrázek 16: Snímek z elektronového mikroskopu

Výše zmíněný materiál tvořený nanočásticemi (22,7 % železo; 77,3 % magnetit) jsme podrobili analýze pod skenujícím elektronovým mikroskopem - SEM (obrázek 6) s cílem porovnat vypočítanou střední velikost koherentních domén, která je pro magnetit a železo přibližně stejná, blízká hodnotě 25 nm, se skutečnou velikostí částic. Skutečnou velikost částic odhadneme ze snímků ze SEM. Ovšem uvědomme si, že mikroskopické částice se skládají z koherentních domén, tedy jejich velikost v daném rozměru je násobkem střední velikost koherentních domén. Očekáváme tedy výsledek odlišný od vypočítané střední velikosti koherentních domén.

Každý snímek má na spodní liště uvedeno: název vzorku (vzorek1-0x), urychlovací napětí elektronů (5.0 kV), vzdálenost detektoru od vzorku (15,5 mm), zvětšení mikroskopu, metodu (SE = secondary electrons) a konečně měřítko.

Pokusme se o odhad velikosti částic ze snímků na obrázcích 16 a 17. Měřítka na obrázku 16 má délku 1 mikrometr, tedy jednomu dílku stupnice odpovídá 100 nm. Všimněme si, že některé částice na tomto obrázku jsou menší než jeden dílek stupnice měřítka, blízko hodnotě zhruba 50 nm. Vyskytují se zde i větší



Obrázek 17: Snímek z elektronového mikroskopu - detail

částice. Obecně lze říci, že nejvíce částic má velikost řádově 100 nm.

Snímek na obrázku 17 byl pořízen s největším zvětšením na úkor ostroty obrazu, i přesto se pokusme o odhad velikosti nanočástic z tohoto snímku. Délka měřítka je 500 nm, jednomu dílku tedy odpovídá délka 50 nm. Můžeme si všimnout, že se na snímku vyskytuje poměrně značné množství částic o rozměrech srovnatelných a menších než 50 nm. To je poměrně uspokojivý výsledek, uvážíme-li, že vypočítaná střední velikost koherentních domén činí zhruba 25 nm, a víme, že částice jsou v podstatě celky tvořené těmito koherentními doménami. Ty nejmenší částice samozřejmě dosahují rozměrů shodných se střední velikostí koherentních domén.

Na závěr ještě poznamenejme, že nejsme na těchto snímcích z elektronového mikroskopu schopni rozlišit částice železa od částic magnetitu vzhledem ke shodné morfologii a velikosti částic. Velikosti nanočástic magnetitu a železa by měly však být řádově stejné. Odhad velikostí částic tedy můžeme přisoudit oběma materiálům.

4.5 Závěry

Cílem této práce bylo prostudovat závislost velikosti syntetizovaných nanočástic elementárního železa a dobu jejich syntézy na různých podmínkách udržovaných během syntézy. RTG prášková difrakce je velmi efektivní metodou, jak zkoumat objekty v rozměrech nanometrů. Užití této metody nám umožnilo určit střední velikost koherentních domén syntetizovaných materiálů. Díky in-situ metodě měření bylo možné detailně sledovat i průběh reakcí.

Studovali jsme termicky indukovanou syntézu nanočástic elementárního železa v redukční vodíkové atmosféře. Prekurzor (práškový hematit v pevné fázi) se za jistých podmínek transformuje na magnetit, který se následně transformuje na železo.

Jak se dále ukázalo, tlak a průtok vodíku v okolí vzorku mají významný vliv na to, při jaké teplotě vznikají požadované nanočástice elementárního železa a jaká je jejich velikost. To by mohlo při jejich průmyslové výrobě vést ke značnému ušetření energie. Zvětšení tlaku vodíku z 1 na 7 bar vedlo ke snížení teploty, při níž dojde k syntéze nanočástic elementárního železa, o 60°C. Stejně tak zvýšení průtoku vodíku v oblasti vzorku urychluje průběh reakce. Iso-termická měření prokázala fakt, že vyšší teplota v oblasti vzorku během syntézy nanočástic elementárního železa dokáže podstatně zkrátit čas výroby, ovšem velikost syntetizovaných nanočástic elementárního železa je při vyšší teplotě větší. Provedené experimenty tedy můžeme pokládat za úspěšné.

Kromě podmínek udržovaných během syntézy má podstatný vliv na velikost připravených nanočástic elementárního železa charakter prekurzoru-hematitu. Je zřejmé, že z hematitu tvořeného nanočásticemi malé velikosti budeme syntetizovat malé nanočástice elementárního železa a naopak.

5 Literatura

- [1] Li, L., Fan, M., Brown, R.C., Van Leeuwen, J.H., Wang, J., Wang, W., Song, Y., Zhang, P.: Synthesis, Properties and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review. - *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 405-431, 2006.
- [2] Wang, Q., Kanel, S. R., Pak, H., Ryu, A., Choi, H.: Controllable synthesis, characterization, and magnetic properties of nanoscale zerovalent iron with specific high Brunauer-Emmett-Teller surface area. *J Nanopart Res* (2009) 11:749-755
- [3] Klimková, Š., Černík, M., Nosek, J., Pluhař, T., Lacinová, L.: Povrchově modifikované nanočástice železa pro dechloraci organických kontaminantů. Ústav nových technologií a aplikované informatiky, FMIMS, Technická univerzita v Liberci
- [4] <http://nanocentrum.upol.cz>
- [5] Filip, J., Zboril, R., Schneeweiss, O., Zeman, J., Cernik, M., Kvapil, P., Otyepka, M.: Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite - *Environmental Science & Technology*, 41, 4367-4374, 2007.
- [6] Clearfield, A., Reibenspies, J.H., Bhuvanesh, N. (Eds.): Principles and applications of powder diffraction. Blackwell Publishing Ltd., 2008.
- [7] Barret, Ch., S.: *Struktura kovů*. Československá akademie věd, Praha, 1959.
- [8] http://skripta.dictor.net/obecna_min/o.php (Úvod do mineralologie)
- [9] Filip, J., Procházka, R.: Rentgenová prášková difrakce a fluorescenční spektroskopie. Katedra experimentální fyziky a Centrum výzkumu nanomateriálů, Univerzita Palackého v Olomouci, 2010.