

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Syntéza nanomateriálů na bázi ZnO
dopovaných železem



Vypracoval:	Vojtěch Skoumal
Studijní program:	B0719 Nanotechnologie
Studijní obor:	A110002 Nanotechnologie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí diplomové práce:	doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
Termín odevzdání práce:	květen 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou prací vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Jiřího Pechouška, Ph.D. a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých pramenů.

V Olomouci dne 31. května 2021

.....
Vojtěch Skoumal

Poděkování

Rád bych poděkoval doc. RNDr. Jiřímu Pechouškovi, Ph.D. za cenné rady a čas, který mi věnoval nejen na konzultacích, ale také při práci v laboratoři. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Vlastimilu Vrbovi, Ph.D., Mgr. Tomáši Ingrovi a Mgr. Josefu Koppovi za pomoc při charakterizaci syntetizovaných materiálů.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora	Vojtěch Skoumal
Název práce	Syntéza nanomateriálů na bázi ZnO dopovaných železem
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2021
Abstrakt	Metoda spalováním z roztoku a metoda sol-gel jsou rychlé a levné metody přípravy oxidů kovů. Oxid zinečnatý je jedním z nejpoužívanějších nanomateriálů. Tato práce se zabývá jeho přípravou a dopací železem spalovacími metodami s potenciálním využitím v pružných a odolných piezoelektrických generátorech.
Klíčová slova	oxid zinečnatý, dopace železem, metoda spalováním z roztoku, metoda sol-gel
Počet stran	51
Počet příloh	0
Jazyk	český

Bibliographical identification

Autor's first name and surname	Vojtěch Skoumal
Title	Synthesis of nanoscale materials based on Fe-doped ZnO
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
The year of presentation	2021
Abstract	Solution combustion synthesis and sol-gel method are fast and cheap methods for metal oxide synthesis. Zinc oxide is one of the most used nanomaterial. This bachelor thesis focuses on synthesis of iron doped zinc oxide using combustion methods with a potential use in elastic and durable piezoelectric energy harvesters.
Keywords	zinc oxide, iron dopping, solution combustion synthesis, sol-gel method
Number of pages	51
Number of appendices	0
Language	czech

Obsah

Úvod	8
1 Teoretická část	9
1.1 Syntéza práškových nanomateriálů	9
1.2 Metoda spalováním	9
1.3 Metoda spalováním z roztoku	9
1.4 Metoda sol-gel	12
1.5 Oxid zinečnatý	12
1.6 Oxid zinečnatý dopovaný železem	12
1.7 Polyvinyliden difluorid	13
1.8 Příprava železem dopovaného ZnO metodami SCS a sol-gel	13
1.9 Rozpustnost železa v ZnO	14
1.10 Pozice železa v ZnO	16
1.11 Vliv poměru paliva a okysličovadla	18
2 Experimentální část	19
2.1 Metoda SCS	19
2.2 Metoda sol-gel	19
2.3 Metoda utřením	19
2.4 Použité chemické látky a přístroje	20
2.5 Experimenty za účelem seznámení se s metodami	23
2.6 Vypékání v peci po reakci	27
2.7 Vysoká koncentrace železa	27
2.8 Plynová pec	30
2.9 Poměr glycinu a dusičnanů	34
2.10 Škálovatelnost	37
2.11 Syntéza výsledných vzorků	37
2.11.1 Vzorek Zn100G35	37
2.11.2 Vzorek 950535	38
2.11.3 Vzorek 901035	39
3 Diskuze	45
3.1 Srovnání metod SCS a sol-gel	45
3.2 Pozice železa v ZnO	46
3.3 Využití pro PVDF	47
Závěr	48
Literatura	49

Úvod

Tato bakalářská práce se zabývá syntézou železem dopovaných nanoprášků oxidu zinečnatého metodou spalováním z roztoku a sol-gel. Obě metody slouží k rychlé a levné přípravě oxidů kovů. Klíčovým mechanismem obou metod je samonosná exotermická chemická reakce paliva a okysličovadla.

Oxid zinečnatý je jedním ze tří nejvíce produkovaných nanopráškových materiálů. Využívá se při vulkanizaci kaučuku, výrobě barviv, keramik a odolných skel. Díky širokému zakázanému pásu se používá jako polovodič. Oxid zinečnatý je také známý pro své využití v opalovacích krémech jako širokopásmová clona UV záření. Při dopaci železem může oxid zinečnatý získat zajímavé magnetické vlastnosti, které by mohly být využity například ve spintronice. Dále byl dokázán pozitivní vliv dopace železa na fotokatalytickou aktivitu oxidu zinečnatého. Dopací železem dochází ke zúžení zakázaného pásu a tedy k posunu absorpčního spektra.

Cílem bakalářské práce je navrhnout konkrétní postup pro reprodukovatelnou syntézu železem dopovaného oxidu zinečnatého. Tímto postupem připravit vzorky s různými dopacemi železa a charakterizovat je dostupnými metodami. Výsledné vzorky budou použity pro výrobu β polyvinyliden difluoridových piezoelektrických generátorů.

Kapitola 1

Teoretická část

1.1 Syntéza práškových nanomateriálů

Nanostrukturované prášky je možné připravit mnoha metodami, které lze rozdělit do dvou základních přístupů: top-down a bottom-up. Přístup top-down, neboli shora-dolů, zahrnuje metody, kde na začátku procesu přípravy máme objemový materiál a postupným oddělováním materiálu nakonec získáme nanostruktury. Do této skupiny patří metody založené na mechanickém (drcení), tepelném (termický rozklad) nebo chemickém (leptání) působení. Častějším přístupem je bottom-up, neboli zdola-nahoru. Zde dochází k postupnému shlukování jednotlivých atomů do nanočástic z důvodu fyzikálního nebo chemického podnětu. Do této skupiny patří metody jako napařování, naprašování nebo biosyntéza. Tato bakalářská práce se zabývá syntézou železem dopovaného ZnO dvěma chemickými bottom-up metodami: spalování z roztoku¹ a sol-gel.

1.2 Metoda spalováním

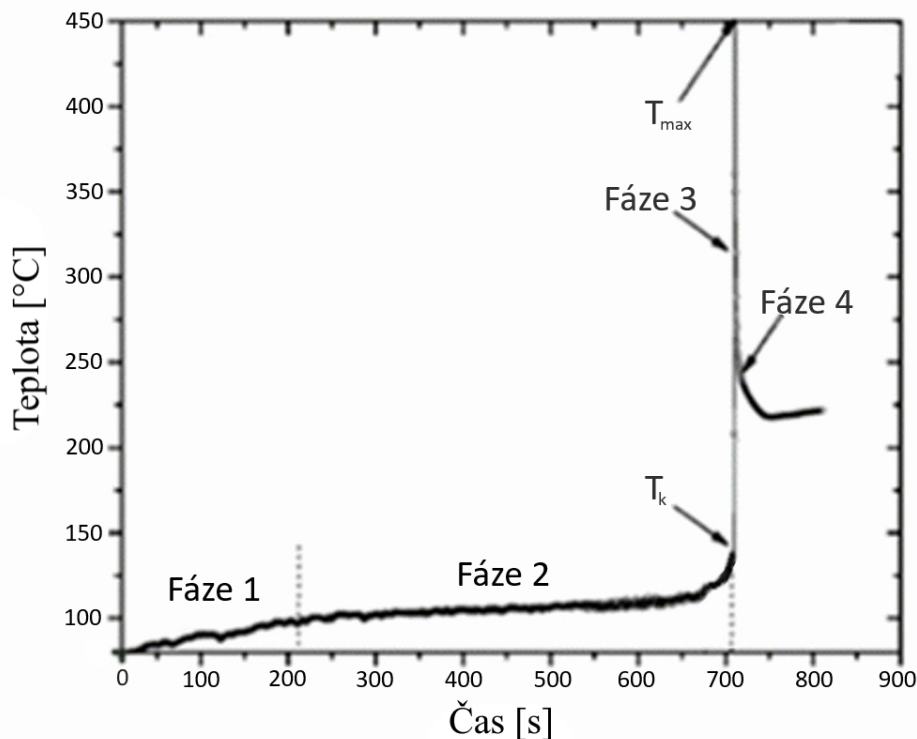
Název metody pochází z anglického *combustion synthesis* (CS). Jedná se o velice levnou a rychlou bottom-up metodu pro přípravu oxidů. Jejím základem je exotermická reakce okysličovadla a paliva, pro jejíž zahájení je potřeba určité kritické teploty T_k . Této teploty stačí dosáhnout jen v malé části, reakce se poté sama šíří jako vlna do celého objemu díky tomu, že se jedná o exotermickou reakci. Z tohoto důvodu je metoda CS také známá jako metoda SHS (self-propagating high-temperature synthesis) – samonosná vysokoteplotní syntéza. Kritická teplota, která je potřebná pro nastartování reakce, je vždy nižší než teplota na vlně šířící se reakce. Výsledný produkt získáme v pevném skupenství [1].

1.3 Metoda spalováním z roztoku

Anglický název této metody je *solution combustion synthesis* (SCS). Jedná se o speciální případ metody CS, kdy reaktanty (okysličovadlo a palivo) rozpustíme v rozpouštědle. Vstupem do reakce je tedy roztok. Nejjednodušším způsobem, jak spustit reakci v takovémto roztoku, je umístit jej do předehřáté pece nebo ohřívat na vařiči, tento způsob se nazývá objemový mód. Časový vývoj teploty roztoku při reakci v objemovém módu vidíme na obrázku 1.1. V první fázi teplota roztoku začne narůstat až do

¹Volně přeloženo z anglického termínu *solution combustion synthesis*

teploty varu roztoku², která je typicky nižší, než kritická teplota pro spuštění reakce. Následuje fáze 2 pomalého nárůstu teploty, během které dochází k odpařování rozpouštědla. V momentě, kdy teplota roztoku dosáhne kritické teploty T_k začíná fáze 3, dochází k zážehu a prudkému nárůstu teploty až na maximální teplotu T_{max} . Následuje čtvrtá fáze – chladnutí [1].

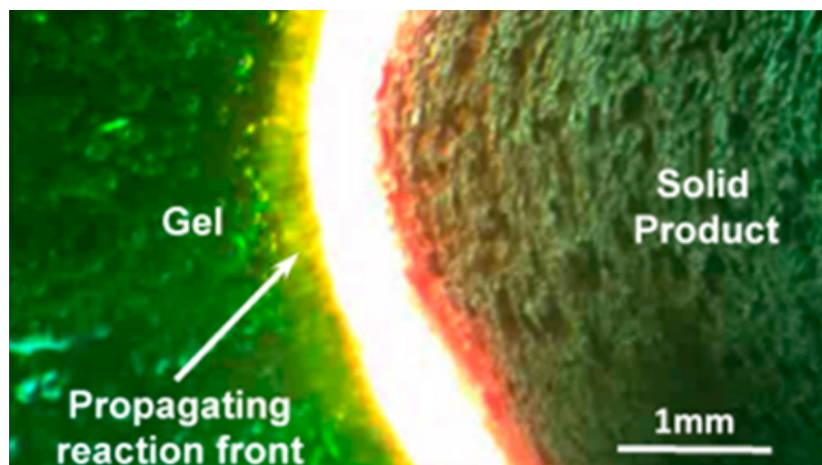


Obrázek 1.1: Časový vývoj teploty roztoku při reakci SCS v objemovém módu, upraveno z [1]

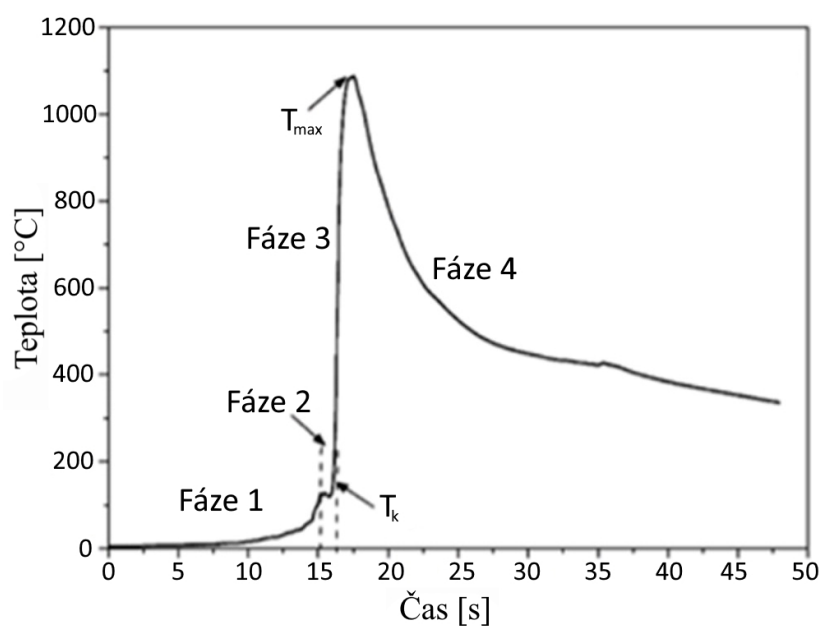
Jelikož se při SCS jedná o samonosnou reakci, není nutné zahřívát celý objem roztoku. Stačí, když se nám podaří v malém objemu spustit reakci, a ta se bude následně šířit jako vlna celým objemem roztoku, jak je znázorněno na obrázku 1.2. Tímto způsobem můžeme při průmyslovém využití ušetřit cenné zdroje, v tomto případě teplo, které bychom museli při objemovém módu spotřebovat na ohřátí celého objemu roztoku. Pro ohřátí malého objemu roztoku se nejčastěji používá odporově žhavené vlákno, které se do roztoku ponoří. Na obrázku 1.3 vidíme časový vývoj teploty roztoku při reakci v samonosném módu. Pokud ho srovnáme s obrázkem 2, vidíme, že k fázi 2, tedy objemovému odpařování rozpouštědla, nedochází a roztok ihned přechází do fáze 3. Nárůst teploty ve fázi 3 není tak rychlý jako u objemového módu a maximální teplota reakce T_{max} bude nižší, protože reakci zpomaluje větší množství rozpouštědla. Celkový čas reakce je kratší než u objemového módu [1].

U obou módů syntézy reaktanty (palivo, oksyličovadlo) vstupují do reakce ve formě roztoku a oba módy lze provádět jak na vzduchu, tak v ochranné atmosféře. Nejčastěji používané reaktanty a rozpouštědla jsou uvedeny v tabulce 1.1.

²Teplota varu roztoku je ovlivněna druhem a množstvím rozpuštěných látek, přibližně ale hovoříme o teplotě varu rozpouštědla.



Obrázek 1.2: Šířící se reakce v samonosném módu, převzato z [1]



Obrázek 1.3: Časový vývoj teploty roztoku při reakci SCS v samonosném módu, upraveno z [1]

Okysličovadla	Paliva	Rozpouštědla
dusičnany kovů a jejich hydráty	močovina ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)	voda (H_2O)
	glycin ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)	petrolej
	sacharóza ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)	benzen (C_6H_6)
	glukóza ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)	ethanol (CH_4O)
	kyselina citrónová ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	furfurylalkohol ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$)
	karbohydrazid ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$)	2-methoxyethanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$)
	oxalildihydrazid ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$)	formaldehyd (CH_2O)
	hexamethylentetraimin ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)	
	acetylaceton ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)	

Tabulka 1.1: Nejčastěji používané reaktanty a rozpouštědla, upraveno z [1]

1.4 Metoda sol-gel

Stejně jako u metody SCS se jedná o zkratku z angličtiny, v tomto případě *solution-gel*, tedy roztok-gel. Opět se jedná o speciální případ metody CS. Metody sol-gel a SCS jsou často považovány za totožné, ale je mezi nimi rozdíl. Při metodě sol-gel je roztok před umístěním do pece nebo bodovým zažehnutím udržován na teplotě varu, dokud se neodpaří většina rozpouštědla. Tímto způsobem vznikne médium s velmi vysokou viskozitou – gel. Následující postup je stejný jako u metody SCS [1].

Exotermická reakce, která se sama šíří gelem, je stabilnější než v případě metody SCS, protože podstatně menší část tepla je spotřebována na vypařování zbylého rozpouštědla při šíření reakce skrze objem. Metoda sol-gel je proto vhodnější pokud chceme použít samonosný mód reakce. Musíme ale počítat s tím, že vysušování zabere čas a musíme roztoku po celou dobu dodávat teplo.

Metoda sol-gel v objemovém módu nepřinese žádné benefity co se týče doby trvání syntézy ani energie, kterou je potřeba roztoku dodat v podobě tepla. Maximální teplota reakce bude ale vyšší, než jaké bychom dosáhli užitím metody SCS, protože gel obsahuje menší množství rozpouštědla, které se při reakci musí vypařit. Maximální teplota reakce ovlivňuje například velikost vzniklých struktur, a proto může být v určitých případech dosažení vyšší teploty velice důležité.

1.5 Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý ZnO má šesterečnou würtzitovou strukturu. Díky širokému zakázanému pásu ($E_g = 3,37$ eV) se používá jako polovodič [2]. Nanočástice ZnO jsou považovány za jeden ze tří nejvíce produkovaných nanomateriálů společně s nanočásticemi TiO₂ a SiO₂ [3]. Nejběžnějším využitím nanočástic ZnO je v opalovacích krémech jako širokopásmová clona UV záření [4]. Dalším využitím by mohly být superkondenzátory na bázi kompozitu nanočástic ZnO a grafénu [5]. Byly dokázány antimikrobiální účinky nanočástic ZnO, díky tomu by mohly být použity například pro desinfekci vody [6].

Oxid zinečnatý ZnO s würtzitovou krystalickou strukturou vykazuje výborné piezoelektrické vlastnosti [7]. Vysoký elektro-mechanický vazební faktor z něj dělá materiál velice vhodný pro mechanické aktuátory i piezoelektrické senzory. Tyto aktuátory a senzory v průmyslu využívají ZnO ve formě tvrdé keramiky [8]. Pro bio-implantovatelné zařízení je žádoucí elasticita a biokompatibilita. Za tímto účelem se aktivně hledají a testují pružné materiály s co nejlepšími piezoelektrickými vlastnostmi.

1.6 Oxid zinečnatý dopovaný železem

Zájem o studium možností přípravy a vlastností železem dopovaného ZnO v poslední době vzrostl. Za posledních 10 let bylo zveřejněno přes 3000 vědeckých publikací, které se zabývají tímto tématem³. Nárůst zájmu byl způsoben především potenciálem železem dopovaného ZnO pro použití ve spintronice. Rozsáhlý výzkum na toto téma byl proveden ve výzkumném centru ISOLDE⁴.

Nanočástice ZnO se využívají pro fotokatalytickou dekompozici organických sloučenin. Dopací Fe³⁺ bylo dosaženo zvýšení fotokatalytické aktivity až o 50 %. Při zvyšování

³Články, jejichž titulky obsahuje *Fe doped ZnO*.

⁴Oficiální webové stránky centra: <https://home.cern/science/experiments/isolde>

dopace Fe^{3+} se zmenšuje šířka zakázaného pásu a díky tomu se posouvá i absorpční spektrum [2].

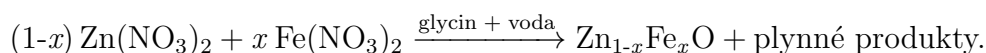
1.7 Polyvinyliden difluorid

Polyvinyliden difluorid neboli PVDF je vysoce inertní termoplastický fluoropolymer, který vzniká polymerizací vinyliden difluoridu. Pokud je tento materiál vystaven vhodnému procesu pólování, získá piezoelektrické vlastnosti. Na základě struktury řetězce PVDF rozlišujeme 4 fáze α , β , γ a δ . Fáze α je termodynamicky nejstabilnější. Běžně se používá jako povrchová úprava materiálů, díky své malé tepelné vodivosti a vysoké chemické a tepelné odolnosti. Zbylé 3 fáze jsou polární verze α -fáze. Nejlepší piezoelektrické vlastnosti vykazuje fáze β [9]. Díky vysoké chemické odolnosti a biokompatibilitě se používá v řadě senzorů, aktuátorů a generátorů – systémů pro získávání energie. Nejčastější metoda přípravy β -PVDF je elektrostatické zvlákňování. Tato metoda využívá vysokého napětí ke tvorbě nanovláknů z roztoku daného polymeru, které postupně ulpívá na podložce a vytváří tak netkanou textilii. Ukázalo se, že přidání nanočástic může přispět k nukleaci β -PVDF a zvýšit tak zastoupení této žádané fáze. Tento jev byl pozorován u zvyšující se koncentrace nanočástic Fe_2O_3 a ZnFe_2O_4 [9, 10].

Tato bakalářská práce se věnuje syntéze nanočástic ZnO dopovaných Fe, které budou použity pro výrobu β -PVDF nanogenerátorů metodou elektrostatického zvlákňování. Tyto nanogenerátory získávají energii z různých zdrojů, jako jsou vlny, rozdíly tlaků plynů nebo kapalin, zvuk, pohyby lidského těla, nebo například stahy srdce. Díky tomu mohou sloužit jako zdroj energie pro soběstačné systémy.

1.8 Příprava železem dopovaného ZnO metodami SCS a sol-gel

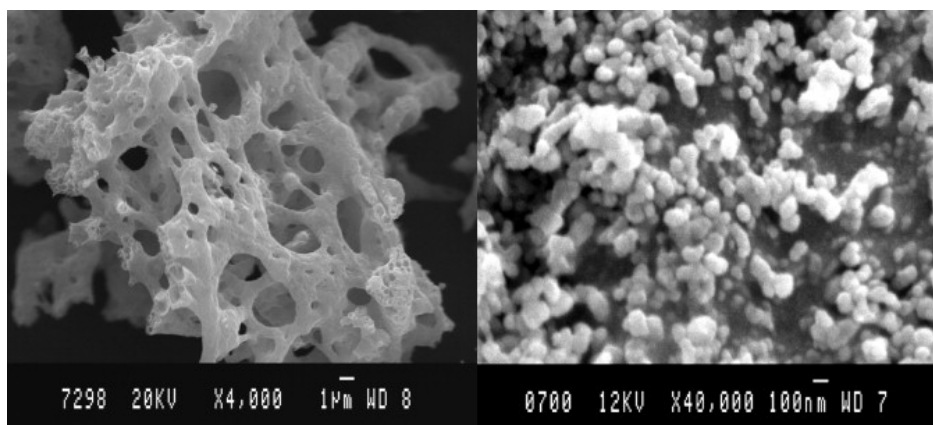
Hlavní inspirací při navrhování konkrétního postupu pro syntézu železem dopovaných nanostruktur ZnO metodou SCS byl článek [11] s názvem *Temperature dependent electrical conductivity of Fe doped ZnO nanoparticles prepared by solution combustion method*, protože využívá chemických látek dostupných v laboratoři pracoviště KEF. Jako zdroj zinku a železa byl ve článku [11] použit odpovídající dusičnan a jako palivo glycin. Reaktanty byly rozpuštěny ve vodě a umístěny do pece předehřáté na (400 ± 10) °C. V peci došlo k reakci dle následující rovnice



Výsledkem byla pórovitá načechraná vrstva prášku. Tímto způsobem byly úspěšně syntetizovány nanočástice ZnO s dopací železa v rozsahu $x = 0-0,04$. Strukturu získaných prášků vidíme na obrázku 1.4, jedná se o snímky vytvořené skenovacím elektronovým mikroskopem. Na snímku se zvětšením $4000\times$ vidíme houbovitou strukturu. Při zvětšení $40000\times$ jsou patrné jednotlivé nanočástice spečené k sobě. Autoři článku píší, že průměr částic je v rozmezí od 10 nm od 30 nm⁵.

Na základě výsledků práškové rentgenové difrakce byl pomocí Sherrerova vzorce vypočítán průměr částic v rozsahu 19–34 nm. Výsledky rentgenové práškové difrakce dále potvrzují würtzitovou krystalovou strukturu u vzorku čistého ZnO. U vzorků dopovaných železem nedochází ke změně typu krystalové struktury. Vzhledem k tomu,

⁵Dle mého názoru jsou na snímku patrné částice s průměrem od 50 nm do 200 nm.



Obrázek 1.4: Snímky struktury železem dopovaného ZnO (vlevo) a čistého ZnO (vpravo) s různým zvětšením objektivu, upraveno z [11]

že rozdíl v průměru atomů Zn^{2+} (0,60 Å) a Fe^{3+} (0,63 Å) není zanedbatelný, dochází ke změně mřížkových parametrů. Jejich závislost na dopaci železem vidíme v tabulce 1.2. Z tabulky je patrné, že s narůstající dopací x se zvětšuje mřížková konstanta a , mřížková konstanta c se naopak zmenšuje. Autoři neuvádí, s jakou přesností jsou mřížkové parametry určeny.

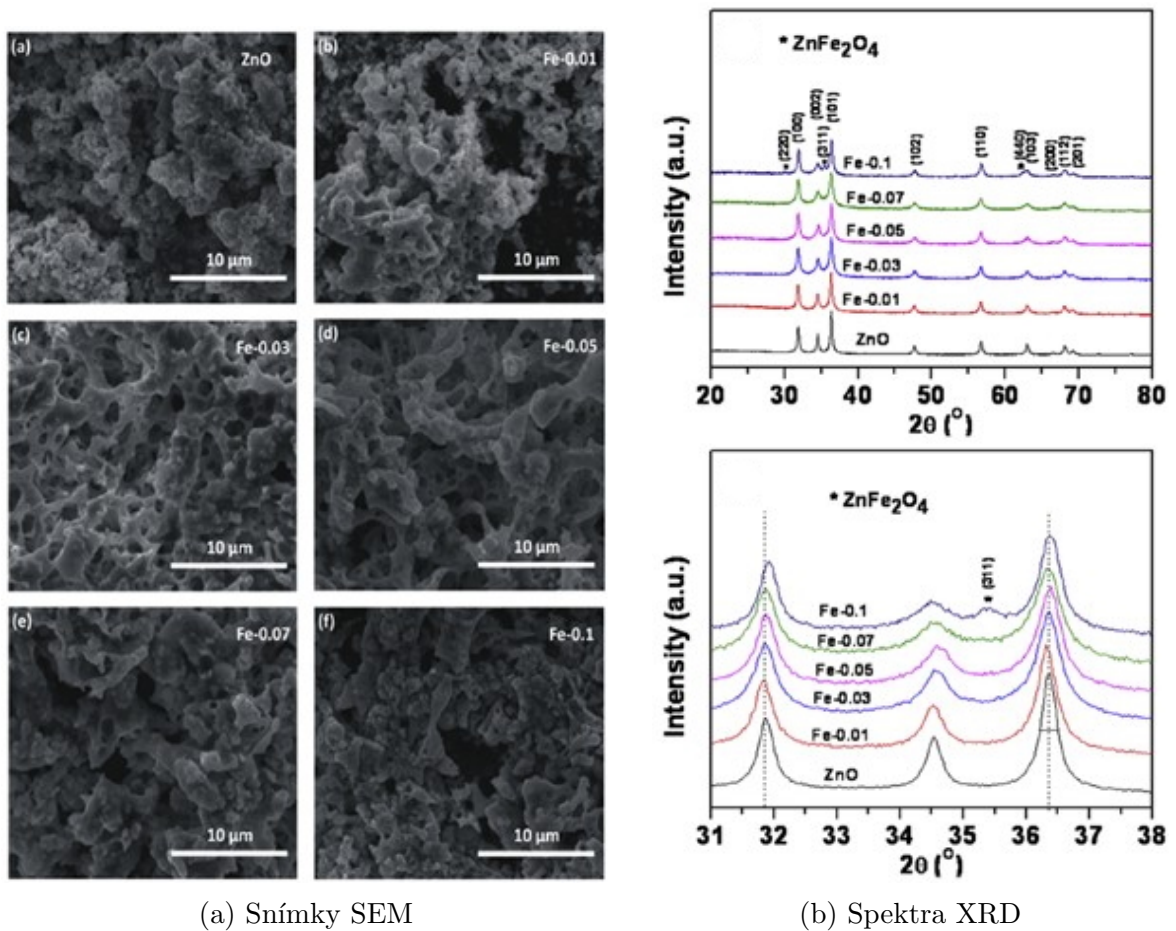
x [%]	a [Å]	c [Å]
0	3,255	5,225
0,5	3,256	5,221
1	3,266	5,220
2	3,267	5,220
3	3,270	5,213
4	3,298	5,210

Tabulka 1.2: Mřížkové parametry pro různé koncentrace železa, převzato z [11]

1.9 Rozpustnost železa v ZnO

Rozpustností Fe v ZnO rozumíme takovou koncentraci Fe, při které si výsledný produkt zachovává würtzitovou krystalickou strukturu ZnO. Pokud je tato hranice překročena, dochází ke vzniku nové fáze a to ZnFe_2O_4 . Tato hranice byla určena okolo 5 % [12]. Ve studii [12] bylo připraveno 6 vzorků s koncentrací Fe v rozsahu $x = 0-0,1$ metodou SCS z odpovídajících dusičnanů kovů. Jako palivo byl použit glycin, rozpouštědlem byla deionizovaná voda a pec byla předehřátá na 500 °C. Snímky struktury výsledných vzorků byly vytvořeny skenovacím elektronovým mikroskopem a jsou uvedeny na obrázku 1.5. U všech vzorků vidíme houbovitou strukturu na úrovni mikrometrů. Dále byla měřena spektra rentgenové difrakce všech vzorků a jsou uvedena na obrázku 1.5. U vzorku Fe-0.1, tedy vzorku s 10% dopací Fe, vidíme nový pík způsobený přítomností zinečnatého feritu ZnFe_2O_4 . V tabulce na obrázku 1.6 vidíme vypočítané procentuální zastoupení jednotlivých fází ve všech vzorcích. Vzorky s koncentrací Fe pod 5 % neobsahují rentgenovou difrakci detekovatelné množství ZnFe_2O_4 , při koncentraci 7 % bylo detekováno $(2,4 \pm 0,3)\%$ zastoupení ZnFe_2O_4 . S dalším zvyšováním koncentrace Fe zastoupení této fáze podle autorů narůstá dramaticky. V tabulce uvedené na obrázku

1.6 vidíme také mřížkové parametry jednotlivých fází. Pokud budeme sledovat, jak se mění mřížkové parametry fáze $Fe-ZnO$ se změnou dopace, zjistíme, že v tomto případě nedochází ke zmenšování parametru c , jak bylo popsáno v článku [11] v předchozí kapitole. Autory uváděná nejistota určení mřížkových parametrů je $0,0002 \text{ \AA}$.



(a) Snímky SEM

(b) Spektra XRD

Obrázek 1.5: Snímky SEM a spektra XRD vzorků ZnO s různými dopacemi železa, převzato z [12]

Název vzorku	Fáze (prostorová grupa) zastoupení v %	Mřížkové parametry [\AA]
Fe-0.00	čisté ZnO ($P6_3mc$) 100	$a = 3.2501$; $c = 5.2062$
Fe-0.01	čisté ZnO ($P6_3mc$) 16.8 ± 0.4	$a = 3.2510$; $c = 5.2039$
	Fe-ZnO ($P6_3mc$) 83.2 ± 2.3	$a = 3.2558$; $c = 5.2056$
Fe-0.03	čisté ZnO ($P6_3mc$) 16.5 ± 0.4	$a = 3.2508$; $c = 5.1976$
	Fe-ZnO ($P6_3mc$) 83.5 ± 1.9	$a = 3.2612$; $c = 5.2284$
Fe-0.05	čisté ZnO ($P6_3mc$) 30.8 ± 0.8	$a = 3.2510$; $c = 5.1965$
	Fe-ZnO ($P6_3mc$) 69.2 ± 2.5	$a = 3.2671$; $c = 5.2448$
Fe-0.07	čisté ZnO ($P6_3mc$) 64.9 ± 1.4	$a = 3.2508$; $c = 5.2001$
	Fe-ZnO ($P6_3mc$) 32.7 ± 1.2	$a = 3.2677$; $c = 5.2882$
	ZnFe ₂ O ₄ ($Fd-3m$) 2.4 ± 0.3	$a = 8.4502$
Fe-0.10	čisté ZnO ($P6_3mc$) 54.7 ± 1.7	$a = 3.2493$; $c = 5.2006$
	Fe-ZnO ($P6_3mc$) 35.0 ± 1.6	$a = 3.2504$; $c = 5.2559$
	ZnFe ₂ O ₄ ($Fd-3m$) 10.3 ± 0.3	$a = 8.4369$

Obrázek 1.6: Tabulka fází, jejich zastoupení a mřížkové parametry pro jednotlivé vzorky, přeloženo z [12]

1.10 Pozice železa v ZnO

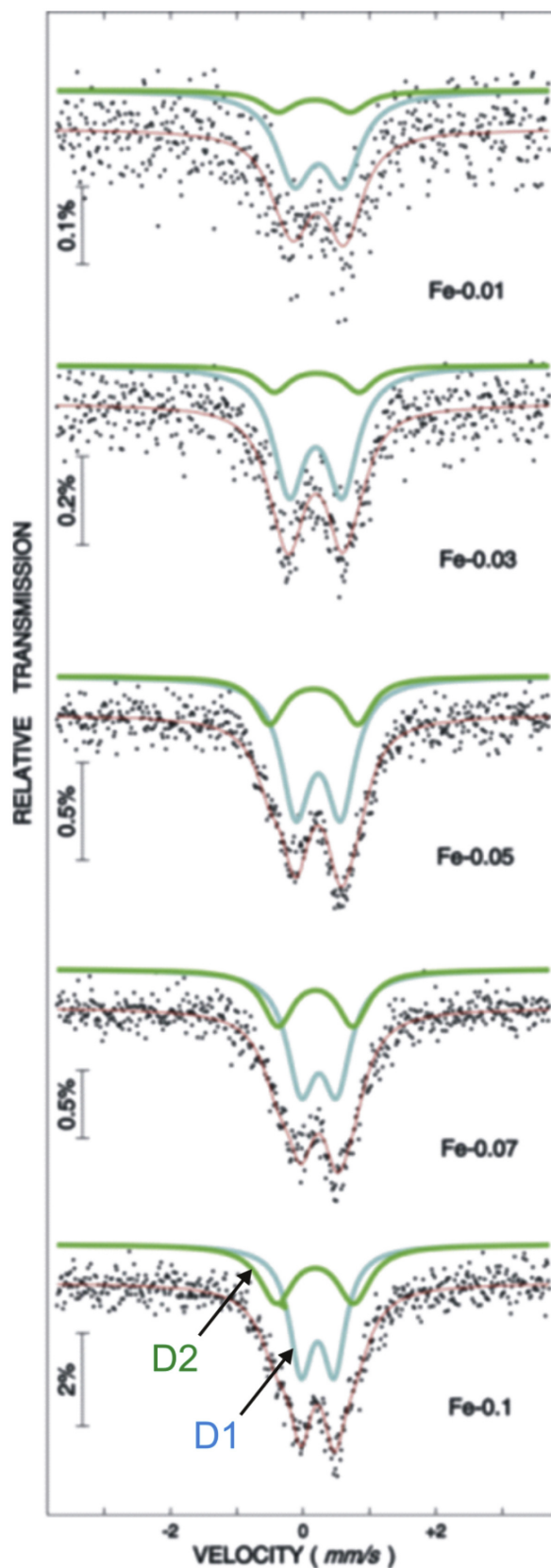
Za pokojové teploty byla změřena Mössbauerovská spektra 5 vzorků⁶ ze článku [12] zmíněných v kapitole 1.9 s cílem zjistit, jaké oxidační číslo má železo v krystalové struktuře ZnO. Naměřená spektra jsou uvedena na obrázku 1.8 a na obrázku 1.7 vidíme tabulku charakteristických parametrů jednotlivých subspekter. Určené izomerní posuny odpovídají železu s oxidačním číslem Fe^{3+} . Naměřená spektra jsou fitována dvojicí dubletů, protože se železo může v krystalové struktuře ZnO nacházet ve dvou uspořádáních. První možností je prostá záměna atomu Zn^{2+} za atom Fe^{3+} , tomuto stavu bylo přiřazeno subspektrum D1. Zinek je v ZnO přítomen s oxidačním číslem 2+ a vetknuté železo má oxidační číslo 3+, proto dochází při záměně k nevyváženosti náboje, což vede ke vzniku vakancí v okolí Fe^{3+} . Druhou možností je tedy záměna atomu Zn^{2+} za atom Fe^{3+} s vakancí sousedního atomu Zn nebo O, tomuto stavu bylo přiřazeno subspektrum D2. Vzorek Fe-0.1 obsahuje přibližně 10 % ZnFe_2O_4 . Mössbauerovské spektrum čistého nanopráškového ZnFe_2O_4 je dublet s izomerním posunem a kvadrupólovým štěpením příliš blízkým subspektru D1, takže je nebylo možné rozlišit.

Název vzorku	Subspektrum	Izomerní posun (mm/s)	Kvadrupólové štěpení (mm/s)	Šířka spektrální čáry (mm/s)	Plocha %
Fe-0.01	D ₁	0.23	0.73	0.65	81%
	D ₂	0.17	1.08	0.60	19%
Fe-0.03	D ₁	0.19	0.79	0.57	83%
	D ₂	0.20	1.27	0.54	17%
Fe-0.05	D ₁	0.23	0.67	0.53	73%
	D ₂	0.16	1.33	0.52	27%
Fe-0.07	D ₁	0.24	0.54	0.51	65%
	D ₂	0.18	1.13	0.55	35%
Fe-0.1	D ₁	0.22	0.50	0.42	59%
	D ₂	0.18	1.16	0.61	41%

Obrázek 1.7: Charakteristické parametry subspekter jednotlivých vzorků, přeloženo z [12]

K podobným závěrům došli autoři článku *Magnetic Properties of Fe doped ZnO Nanosystems Synthesized by Solution Combustion Method* [13]. Pro přípravu vzorků ZnO dopovaného železem v rozsahu $x = 0,01-0,05$ byl použit stejný postup syntézy jako v článku [11]. Byla změřena Mössbauerovská spektra těchto vzorků. U všech spekter byl přítomen dublet. Izomerní posun v rozmezí od 0,09 mm/s do 0,12 mm/s a kvadrupólové štěpení v rozmezí od 0,68 mm/s do 0,90 mm/s podle autorů naznačuje, že železo v ZnO má povahu Fe^{3+} . Žádné známky výskytu Fe^{2+} měřená spektra neobsahují.

⁶Spektrum vzorku čistého ZnO nemohlo být změřeno, protože neobsahuje železo.



Obrázek 1.8: Mössbauerovská spektra vzorků ZnO s různou dopací železem měřená za pokojové teploty, převzato z [12]

1.11 Vliv poměru paliva a okysličovadla

Poměr paliva a okysličovadla určuje teplotu při reakci a má velký vliv na strukturu vzniklého produktu, velikost částic a množství nečistot z nespálených prekurzorů. Jak konkrétně změna poměru ovlivní vzniklý produkt, je ale těžko predikovatelné. Obecně lze říci, že s narůstajícím množstvím paliva roste teplota reakce a množství plynů, které se při reakci uvolní, což většinou vede ke tvorbě menších částic. Pokud do reakce vstupuje velké množství paliva, pouze část může efektivně interagovat s okysličovadlem. Poměr paliva a okysličovadla nelze zvyšovat nad určitou mez, která je určena mnoha faktory, například tím, o jaké konkrétní palivo a okysličovadlo se jedná, nebo zda jsou reaktanty dobře promíchány [14].

Kapitola 2

Experimentální část

V rámci experimentální části bakalářské práce jsem se zabýval syntézou železem dopovaného oxidu zinečnatého metodou SCS a sol-gel a rychlou metodou utřením. Seznam všech syntetizovaných vzorků, jejich označení, složení a metody použité k jejich syntéze a následné charakterizaci jsou v tabulce 2.7 na konci této kapitoly.

2.1 Metoda SCS

Na analytické váze navážíme odpovídající množství reaktantů. Nasypeme je do kádinky a přilijeme takové množství deionizované vody, aby se všechny reaktanty rozpustily. Pomocí magnetického míchání mícháme po dobu 10 minut (150–200 ot/min), aby byl roztok homogenní a všechny reaktanty se rozpustily. Výsledný roztok přelijeme do keramické lodičky nebo misky a umístíme do pece předehřáté na 400 °C. Nejprve začne roztok vřít a poté dojde k rychlé reakci za vzniku velkého množství plynů. Výsledný produkt chemickou špachtlí seškrábeme z keramické lodičky nebo misky.

2.2 Metoda sol-gel

Postup přípravy metodou sol-gel je stejný jako u metody SCS až na jeden rozdíl. Poté co pomocí magnetického míchání získáme homogenní roztok, začneme roztok za stálého míchání (150–200 ot/min) zahřívat na teplotu kolem 100 °C. Nemělo by docházet k varu roztoku, pouze povrchovému vypařování rozpouštědla (vody). Po 1 hodině až 1 hodině a čtvrt¹ získáme směs s velmi vysokou viskozitou (gel). Pomocí chemické špachtle přemístíme směs do keramické lodičky nebo misky a umístíme do pece předehřáté na 400 °C.

2.3 Metoda utřením

Na analytické váze navážíme odpovídající množství reaktantů. V třetí misce důkladně utřeme. Výsledkem je směs s vysokou viskozitou. Pomocí chemické špachtle ji přemístíme do keramické lodičky nebo misky, kterou následně vložíme do pece předehřáté na 400 °C. Dojde k prudké reakci za vzniku velkého množství plynů a výsledný produkt seškrábeme z keramické lodičky nebo misky.

¹Doba potřebná pro vypaření přebytečného rozpouštědla závisí na konkrétním rozpouštědle, jeho množství, rychlosti odvodu par a podobně. Uvedené hodnoty vycházejí z přípravy vzorků 1-8-12 a x-11-12.

2.4 Použité chemické látky a přístroje

Pro syntézu byly použity čtyři chemické látky, jejich chemické vzorce, deklarované čistoty a výrobci jsou uvedeni v tabulce 2.1. Jako zdroj zinku byl použit hexahydrát dusičnanu zinečnatého. Zdrojem železa byl nonahydrát dusičnanu železitého. Deionizovaná voda byla použita jako rozpouštědlo. Glycin sloužil jako palivo. V tabulce 2.1 je glycin uveden dvakrát, protože během syntézy byl použit starý glycin, který byl v minulosti přesypán z původní nádoby, není tedy známa jeho čistota ani výrobce. To ale nevádí, protože tento glycin byl použit pouze u počátečních experimentů, které sloužili k ověření, zda je možné dané metody v laboratoři provést (starý glycin byl použit pro syntézu vzorků v kapitolách 2.5–2.7). Nový glycin byl pořízen pro syntézu finálních vzorků. Nový glycin, dusičnan zinečnatý a železitý výrobci dodávají ve formě malých krystalů, jak je vidět na obrázku 2.1 (jedna koruna česká byla použita jako měřítko). Bylo měřeno procentuální hmotnostní prvkové zastoupení v jednotlivých prekurzorech a povrchové úpravy porcelánové misky, která byla použita pro syntézu výsledných vzorků. U žádného z prekurzorů nebyla zjištěna přítomnost nežádoucích prvků s procentuálním hmotnostním zastoupením větším, než nejistota daného měření ($\sigma = 0,03\%$). Složení povrchové úpravy misky je uvedeno v tabulce 2.2.

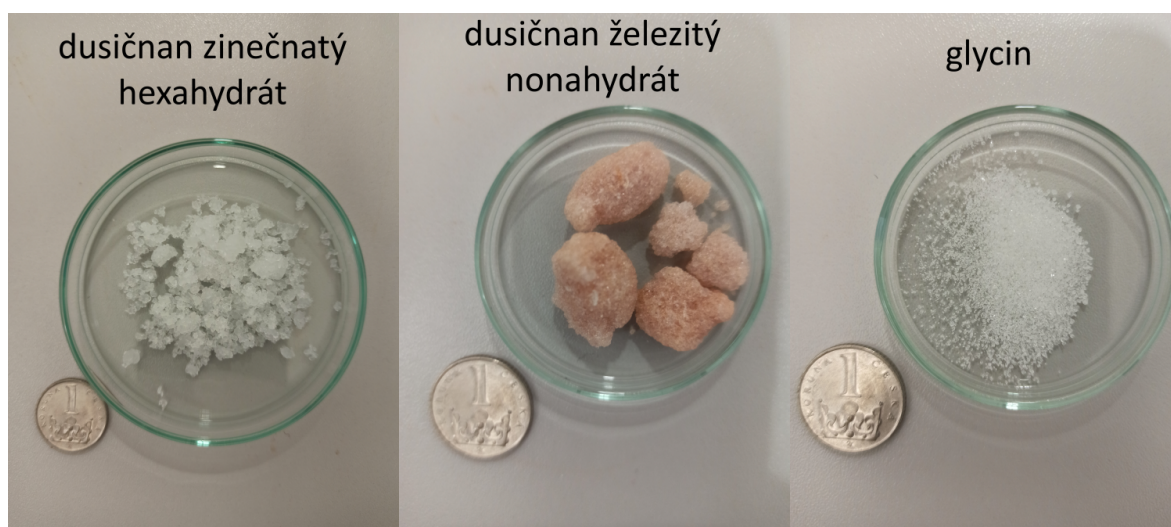
Český název	Vzorec	Čistota	Výrobce
dusičnan zinečnatý hexahydrát	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	min. 99 %	Lach-Ner, s.r.o.
dusičnan železitý nonahydrát	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	min. 98 %	Fisher Scientific U.K.
deionizovaná voda	H_2O	min. 99 %	KEF PŘF UPOL
starý glycin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	neznámá	neznámý
nový glycin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	99,7 %	Dr.Hoffmann

Tabulka 2.1: Seznam použitých chemických látek, jejich chemických vzorců, čistot a výrobců

Pro měření hmotnosti reaktantů byla použita chemická váha KERN ABJ-NM/ABD-N s rozlišením 0,1 mg. Pro míchání a ohřev byla použita magnetická míchačka s elektrickým ohřevem Heidolph MR Hei-Tec s rozsahem otáčení 100–1400 ot/min a ohřevem až 300 °C. Dále byly použity drobné chemické pomůcky jako je nerezová chemická špachtle, papírky na vážení, skleněné kádinky a *Eppendorf tubes*.

Pro měření teploty v peci byl použit termočlánek typu K se zařízením USB-TC01 firmy National Instruments.

Směsi připravené k zažehnutí byly ohřívány ve dvou pecích. První použitou pecí byla komerční elektrická trubková pec Carbolite Gero EHA 12/150B s křemennou trubicí a maximální teplotou výhřevu 1200 °C, uvedená na obrázku 2.2 vlevo. Směs se do pece umísťuje v keramické lodičce o objemu 2,5 ml, která je vidět na obrázku 2.2 vpravo. Druhá pec byla zkonstruována z pórobetonových tvárnic, vápencopískových cihel a ocelového plechu, jak je vidět na obrázku 2.3 vlevo. Zdrojem tepla je plynový hořák Campingaz. Maximální teplota dosažitelná v peci je 370 °C. Směs se do pece umísťuje v porcelánové žíhací misce o objemu 100 ml (obrázek 2.3 vpravo). Díky tomu je možné v peci zažehnout větší množství směsi a získat tedy větší množství produktu během jedné syntézy. Porcelánová miska má navíc hladkou povrchovou úpravu, která se dobře čistí od připečeného produktu. Pec se dá snadno sestavit a je možné ji použít i v exteriéru, což je velká výhoda vzhledem k tomu, že se při reakci uvolňuje velké množství plynů, které s sebou unáší drobné částice. Nevýhodou je menší kontrola nad teplotou uvnitř pece.



Obrázek 2.1: Struktura použitých krystalických reaktantů

Chemický prvek	Hmotnostní zastoupení [%]
N	$4,2 \pm 0,8$
O	77 ± 10
Mg	$2,1 \pm 0,2$
Si	$14,8 \pm 0,9$
K	$1,19 \pm 0,07$
Ca	$0,39 \pm 0,04$
Fe	$0,23 \pm 0,04$
Zn	$0,01 \pm 0,03$

Tabulka 2.2: Prvkové složení povrchové úpravy porcelánové misky



Obrázek 2.2: Trubková pec Carbolite Gero EHA 12/150B (vlevo), keramická lodička (vpravo)

Jelikož před každou syntézou bylo potřeba provést rutinní výpočet hmotností jednotlivých reaktantů na základě požadované dopace x , byl vytvořen program, který výpočet provede. Grafické rozhraní programu je uvedeno na obrázku 2.4. Tímto způsobem se zjednoduší a zrychlí příprava a také se předejde možným chybám ve výpočtech.



Obrázek 2.3: Plynová pec (vlevo), porcelánová žhací miska (vpravo)

Kalkulačka chemikálií

ZINEK		ŽELEZO		GLYCIN	
hmotnost (g)	<input type="text"/>	hmotnost (g)	<input type="text"/>	hmotnost (g)	<input type="text"/>
lát. množství (mol)	<input type="text"/>	lát. množství (mol)	<input type="text"/>	lát. množství (mol)	<input type="text"/>
poměr	<input type="text"/>	poměr	<input type="text"/>	poměr	1
mol. hmotnost (g/mol)	297.49	mol. hmotnost (g/mol)	403.999	mol. hmotnost (g/mol)	75.07
Teoretický výtěžek (g):				<input type="text"/>	Vypočítat

Obrázek 2.4: Grafické rozhraní programu pro výpočet množství reaktantů

Pro charakterizaci vzniklých materiálů byly použity následující metody:

- XRD - prášková rentgenová difrakce,
- SEM - skenovací elektronový mikroskop,
- TMS - transmisní Mössbauerova spektroskopie,
- BET - metoda určení specifické plochy povrchu.

Prášková rentgenová difrakce

Pro zkoumání krystalové struktury a fázového složení jednotlivých vzorků bylo použito práškové rentgenové difrakce pomocí Difraktometru BRUKER D8 s kobaltovou rentgenovou lampou (záření Co $K\alpha$, $\lambda = 1.79031 \text{ \AA}$) v Braggově-Brentanově uspořádání s úhlem 2θ v rozsahu $20\text{--}130^\circ$.

Skenovací elektronový mikroskop

Bylo využito skenovacího elektronového mikroskopu VEGA3 LMU pro zkoumání struktury jednotlivých vzorků na mikrometrové až nanometrové úrovni. Mikroskop pracuje

ve dvou pracovních módech: detekce zpětně odražených elektronů a detekce sekundárních elektronů. V rámci práce byly použity oba tyto módy. V kombinaci s prvkovou analýzou (EDS) je možné určit zastoupení prvků na povrchu vzorků, a to včetně řádkové analýzy a plošného mapování [15].

Transmisní Mössbauerova spektroskopie

Pomocí Mössbauerova spektroskopu se zářičem ^{57}Co byla měřena spektra při pokojové teplotě (RT) a při snížené teplotě na 5 K. Měření bylo prováděno v transmisní geometrii, tedy zářič, vzorek a detektor jsou v jedné ose v tomto pořadí. Práškové vzorky byly do sestavy umístěny v podobě parafilmové kapsle [16]. Spektra byla měřena na 512 kanálů a kalibrována pomocí kalibračního vzorku $\alpha\text{-Fe}$ při pokojové teplotě. Výsledná spektra byla analyzována v programu MossWinn 4.0i.

2.5 Experimenty za účelem seznámení se s metodami

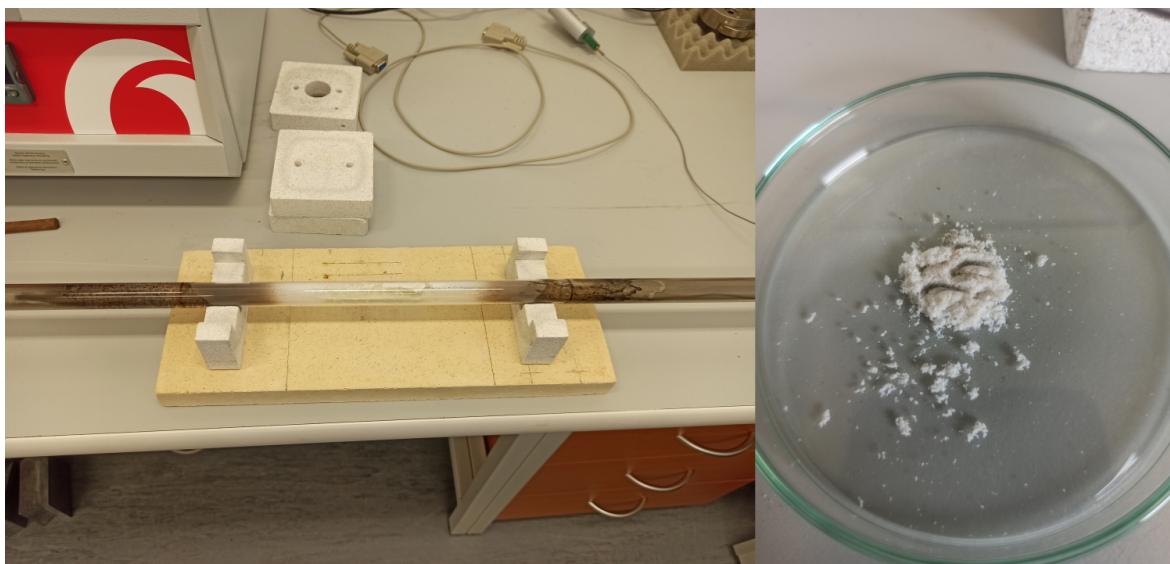
Vzhledem k tomu, že se těmto metodám nikdo systematicky v rámci Katedry experimentální fyziky PřF UP v minulosti nevěnoval, bylo nejprve nutné zjistit, zda je možné dané metody provést v laboratoři. K tomu účelu posloužily vzorky 1-11-9, 2-11-9 a 3-11-9. Všechny tři vzorky byly charakterizovány metodou XRD, výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.3. Snímky ze SEM jsou na obrázku 2.7.

Vzorek 1-11-9 byl připraven rychlou metodou utřením. V třecí misce bylo utřeno 1,81 g dusičnanu zinečnatého a 0,458 g glycinu (molární poměry 1:1). Vzniklá směs byla mírně nažloutlá. Reakce proběhla v trubkové peci předehřáté na 500 °C při teplotě směsi přibližně 320 °C². Získaný prášek měl bílou barvu, jak je vidět na obrázku 2.5. Vznikly velice jemné nadýchané žmolky, které byly snadno unášeny jemným poryvem vzduchu.

Vzorek 2-11-9 byl připraven metodou SCS. Ve 2,3 ml kohoutkové vodě bylo rozpuštěno 1,478 g dusičnanu zinečnatého a 0,373 g glycinu (molární poměry 1:1). Roztok po vložení do trubkové pece předehřáté na 500 °C začal vřít, takže se část roztoku dostala mimo lodičku. Došlo ke dvěma po sobě jdoucím zážehům, první, menší zážeh byl způsoben roztokem ležícím mimo lodičku. Druhý, větší zážeh proběhl opět okolo 320 °C². Získaný prášek měl světlou šedo-hnědou barvu a utvořil velké hrudky, které se snadno rozpadaly.

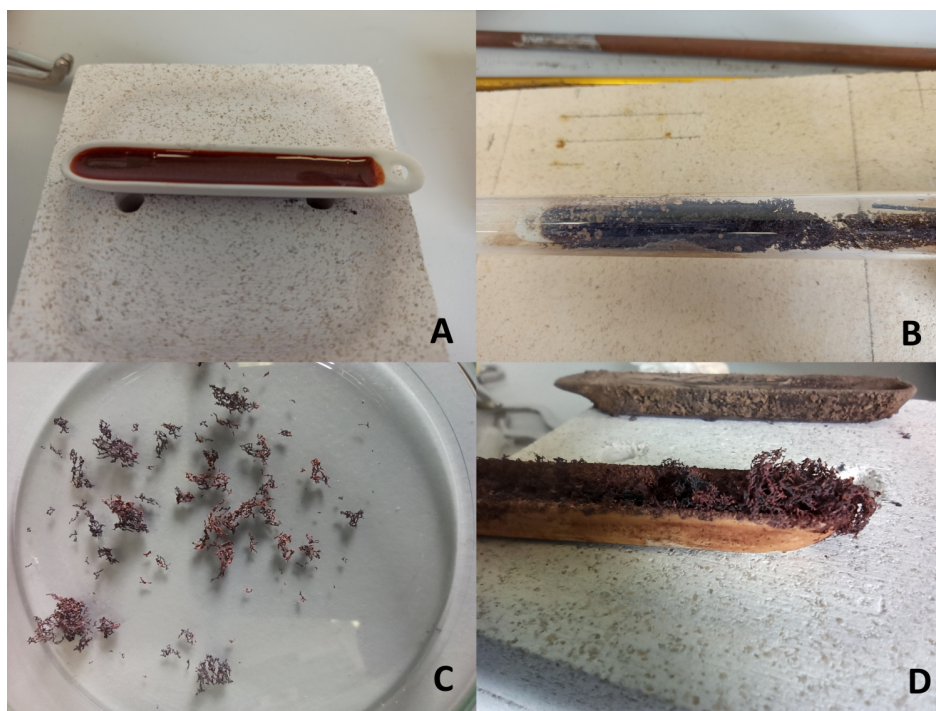
Vzorek 3-11-9 byl připraven rychlou metodou utřením. Ve třecí misce bylo utřeno 2,69 g dusičnanu železitého a 0,5 g glycinu (molární poměry 1:1). Výsledná směs byla tmavě červená, jak je vidět na obrázku 2.6. Po vložení do trubkové pece předehřáté na 500 °C se začal uvolňovat žlutý dým a došlo k zážehu, během kterého se uvolnilo velké množství vodní páry, která kondenzovala na okrajích trubice. Získaný produkt měl houbovitou strukturu a tmavě červenou barvu, jak je vidět na obrázku 2.6. Bylo měřeno mössbauerovské spektrum vzorku při pokojové teplotě a je uvedeno na obrázku 2.8. Charakteristické parametry jednotlivých subspekter jsou uvedeny v tabulce 2.6. Sextety 1 a 3 byly určeny jako magnetit [17]. Sextetu 2 byl přiřazen hematit [18]. Wüstit se v mössbauerovském spektru většinou projevuje jako dublet. Ve vzorku 3-11-9 vzniklo

²Geometrie pece a teplotního čidla neumožňovala měření teploty směsi. Čidlo bylo umístěno v křemenné trubici vedle keramické lodičky se směsí. Kritická teplota T_k je pravděpodobně nižší, než je uvedená teplota.

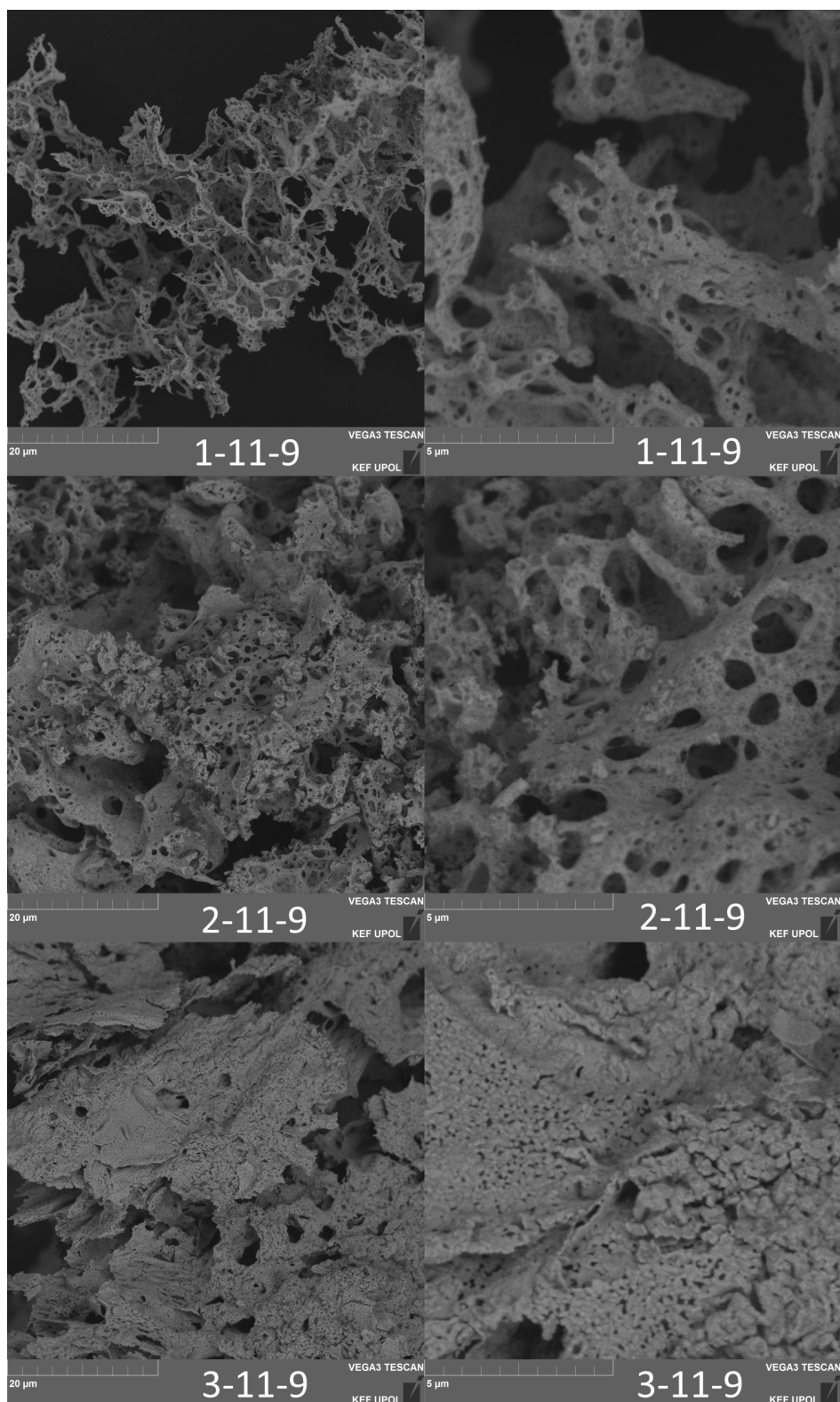


Obrázek 2.5: Vzorek 1-11-9 v trubici po reakci (vlevo), vzorek 1-11-9 po seškrábání (vpravo)

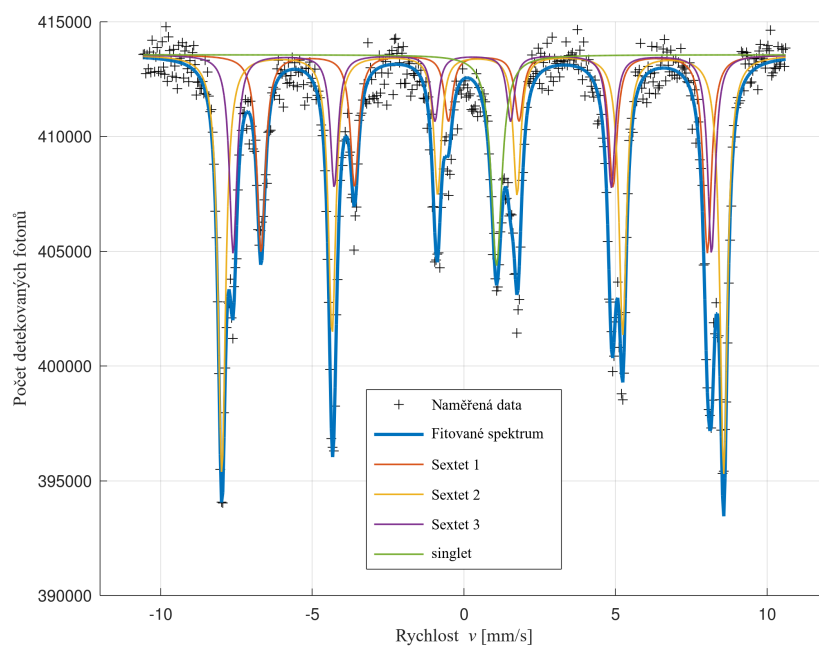
jen malé množství wüstitu a jeho interakce s ostatními fázemi zřejmě způsobila, že se v měřeném spektru projevuje jako singlet.



Obrázek 2.6: Vzorek 3-11-9 před vložením do pece (A), v trubici po reakci (B), po seškrábání z lodičky (C), v lodičce po reakci (D)



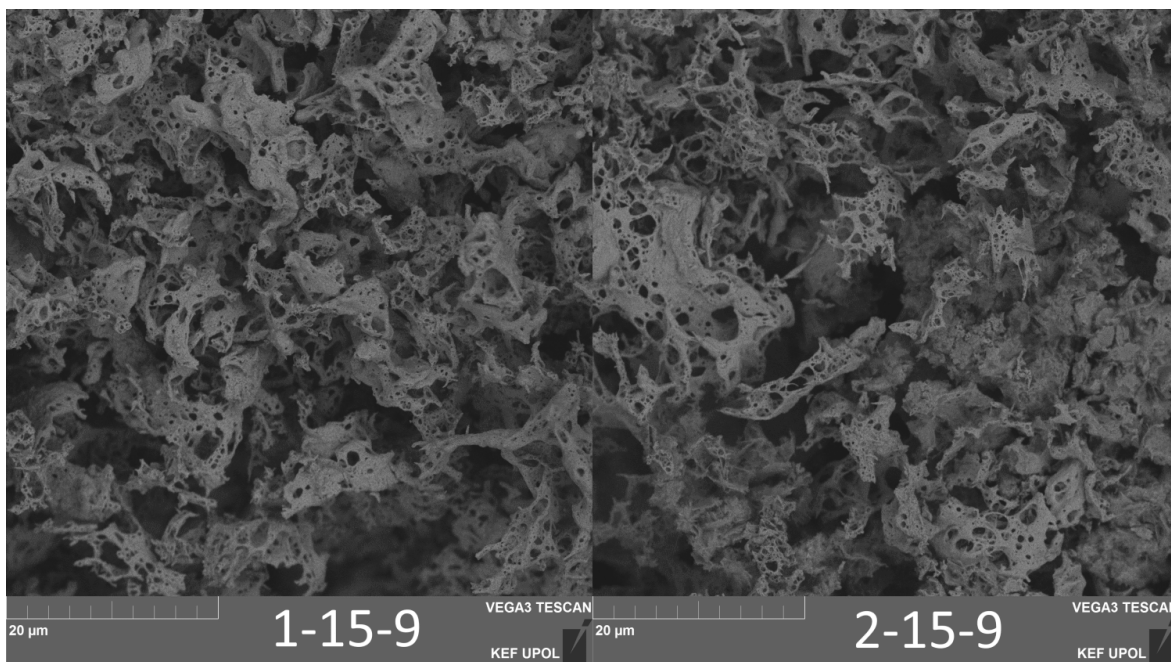
Obrázek 2.7: Snímky SEM vzorků 1-11-9, 2-11-9 a 3-11-9, dvě různá zvětšení pro každý vzorek



Obrázek 2.8: Mössbauerovské spektrum vzorku 3-11-9 ($x = 1$) měřené při pokojové teplotě

2.6 Vypékání v peci po reakci

Dalším krokem byla snaha zjistit, zda má na konci procesu syntézy význam vzniklý produkt ještě nějakou dobu v peci vypékat s cílem zbavit se nečistot. Tento proces vypékání by také mohl způsobit změny vnitřní struktury dopovaného nebo čistého ZnO. Krok vypékání byl zahrnut do postupu syntézy například u článku [13]. Za tímto účelem byly syntetizovány dva vzorky 1-15-9 a 2-15-9. Oba vzorky byly připraveny metodou SCS rozpuštěním 2,808 g dusičnanu zinečnatého, 0,201 g dusičnanu železitého a 0,746 g glycinu (molární poměry 95:5:100) v 2,5 ml destilované vody. K zážehu došlo v trubkové peci předehřáté na 400 °C. Vzorek 1-15-9 byl po zážehu vytažen z pece, zatímco vzorek 2-15-9 byl v peci ponechán na dobu 1 h při konstantní teplotě 400 °C. Oba vzorky byly charakterizovány metodou XRD, výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.3. Oba vzorky obsahují pouze fázi ZnO a rozdíly mezi jednotlivými mřížkovými parametry jsou na úrovni nejistoty měření. Snímky SEM obou vzorků jsou na obrázku 2.9. Vidíme, že mikroskopické struktury obou vzorků jsou stejné. Pomocí prvkové analýzy EDS bylo zjišťováno procentuální hmotnostní zastoupení nežádoucích prvků. Pro vzorek vypékáný v peci bylo naměřeno ($4,7 \pm 0,7$)% zastoupení nežádoucích prvků. Bez vypékání bylo zastoupení nežádoucích prvků ($4,9 \pm 0,7$) %. Pokles v procentuálním hmotnostním zastoupení je v rámci chyby měření. Vypékání v peci tedy nemá význam, protože nedochází k významnému ovlivnění získaného produktu.



Obrázek 2.9: Snímky SEM vzorků 1-15-9 a 2-15-9

2.7 Vysoká koncentrace železa

Cílem práce je sestavení postupu pro reprodukovatelnou syntézu ZnO s dopací Fe od 0 % do 10 %. Není žádoucí, aby v průběhu syntézy vznikaly jiné fáze než čisté ZnO a železem dopované ZnO. Při vyšších koncentracích Fe není v krystalové mřížce ZnO dostatek místa pro všechny atomy Fe, proto dochází ke vzniku jiných, nežádoucích fází. Takovouto nežádoucí fází by mohl být například zinečnatý ferit ZnFe_2O_4 . Jedná se

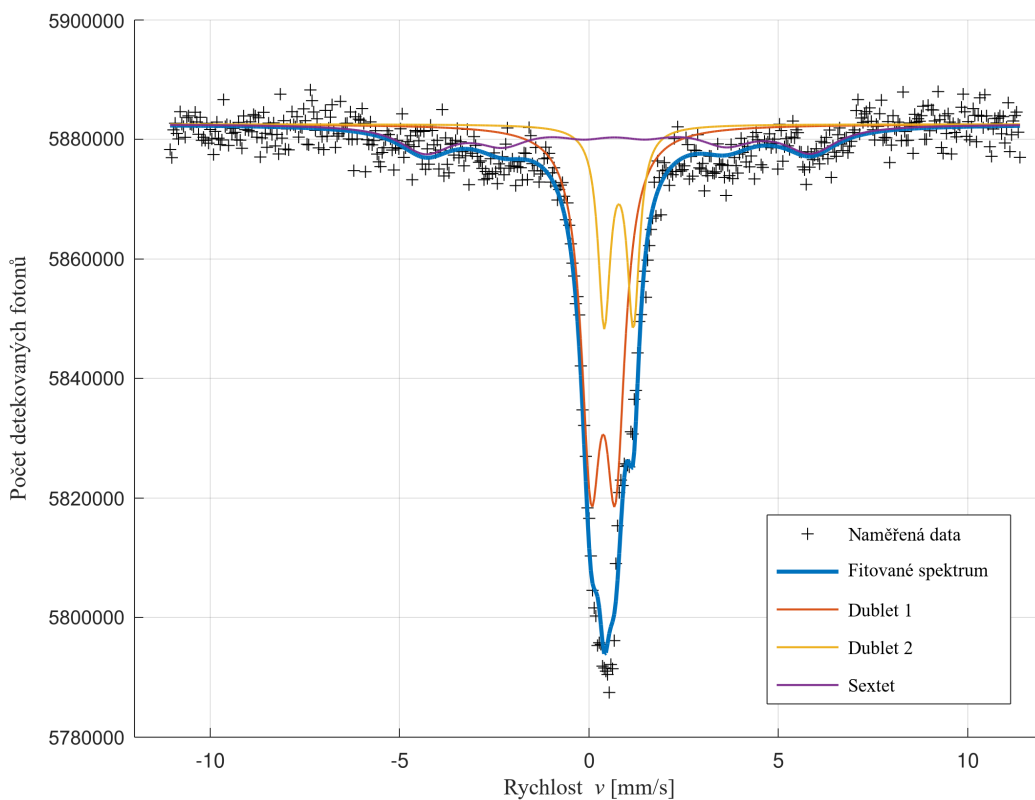
o spinelovou strukturu zinku v oxidačním stavu 2+ a železa ve stavu 3+ [19]. Abychom zjistili jaké fáze a případně v jakém poměru vznikají při vysokých koncentracích železa, byly připraveny metodou sol-gel dva vzorky: 1-8-12 a 1-11-12. Oba vzorky byly charakterizovány metodami XRD, SEM a TMS. Výsledky analýzy metodou XRD jsou uvedeny v tabulce 2.3.

Vzorek 1-8-12 byl připraven rozpuštěním 2,9749 g dusičnanu zinečnatého, 1,010 g dusičnanu železitého a 0,9384 g glycinu (molární poměry 80:20:100) v deionizované vodě. Získaný roztok byl po dobu 1:15 h magneticky míchán při teplotě 130 °C. Výsledkem byla tmavě-červená směs s velmi vysokou viskozitou, jak je vidět na obrázku 2.10 – směs nevytéká z lodičky. Po vložení do pece předehřáté na 400 °C došlo k reakci a získaný prášek měl hnědo-zelenou barvu, jak je vidět na obrázku 2.10. Z keramické lodičky se podařilo seškrábat 0,2198 g výsledného produktu, což odpovídá 22 % ideálního zisku z reakce. Bylo měřeno mössbauerovké spektrum vzorku 1-8-12 při pokojové teplotě a je uvedeno na obrázku 2.11. Charakteristické parametry fitů jsou uvedeny v tabulce 2.6. Ve spektru je přítomen sextet, který odpovídá krystalické fázi $ZnFe_2O_4$. Dále vidíme dva dublety. Dublet 2 odpovídá atomům železa v oxidačním stavu 2+. Dublet 1 odpovídá atomům železa v oxidačním stavu 3+, ve struktuře ZnO.

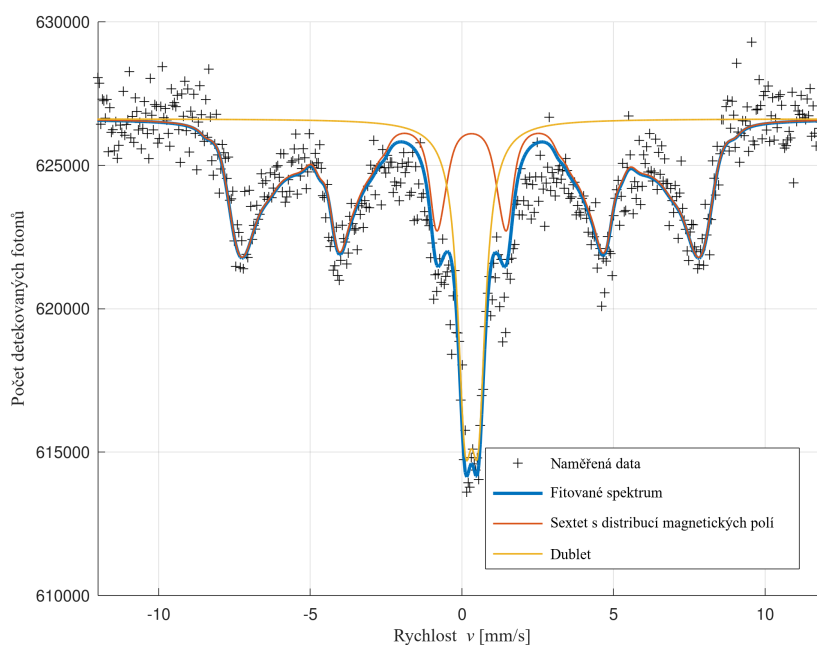


Obrázek 2.10: Vzorek 1-8-12 před vložení do pece (vlevo), uvnitř trubice po reakci v peci (vpravo nahoře), po vyjmutí z trubice (vpravo dole)

Vzorek 1-11-12 byl připraven rozpuštěním 1,4875 g dusičnanu zinečnatého, 4,0400 g dusičnanu železitého a 1,1261 g glycinu (molární poměry 33:66:100) v deionizované vodě. Získaný roztok byl po dobu 1 h magneticky míchán při teplotě 130 °C. Vzniklá směs byla vložena do trubkové pece předehřáté na 400 °C a došlo k reakci. Získaný prášek měl oranžovo-hnědou barvu. Z keramické lodičky se podařilo seškrábat 0,1985 g výsledného produktu, což odpovídá 18 % ideálního zisku z reakce. Vzorek 1-11-12 je zajímavý svými ferromagnetickými vlastnostmi. Při seškrabávání z keramické lodičky jednotlivé shluky držely na kovové špachtli natolik, že bylo obtížné přemístit vzorek do eppendorfky. Bylo měřeno mössbauerovské spektrum vzorku 1-11-12 při pokojové teplotě a je uvedeno na obrázku 2.12. Charakteristické parametry fitů jsou uvedeny v tabulce 2.6. Ve spektru vidíme sextet s nelorentzovským tvarem píků, ten odpovídá krystalické fázi $ZnFe_2O_4$ s širokou distribucí velikostí částic. Do dubletu přispívají atomy železa ve fázi $ZnFe_2O_4$ tvořené malými superparamagnetickými částicemi a také atomy železa ve struktuře ZnO.



Obrázek 2.11: Mössbauerovské spektrum vzorku 1-8-12 ($x = 0,2$) měřené při pokojové teplotě



Obrázek 2.12: Mössbauerovské spektrum vzorku 1-11-12 ($x = 0,66$) měřené při pokojové teplotě

Vzorek	Fáze	Hmotnostní zastoupení [%]		a [Å]	c [Å]
1-11-9	ZnO	100		3,250	5,209
2-11-9	ZnO	100		3,251	5,212
3-11-9	Magnetit 1	38,5	54	8,398	8,398
	Magnetit 2	15,3		8,360	8,360
	Hematit	36,1	36	5,038	13,755
	Wüstit 1	7,2	8	4,329	4,329
	Wüstit 2	1,3		4,31	4,31
	Ostatní	1,7	2	–	–
1-15-9	ZnO	100		3,254	5,206
2-15-9	ZnO	100		3,251	5,201
1-8-12	ZnO	82		3,255	5,210
	Zinečnaný ferit	17		8,434	8,434
	Wüstit	1		4,293	4,293
1-11-12	ZnO	7		3,253	5,206
	Zinečnaný ferit	92		8,414	8,414
	Hematit	1		5,02	13,80
2-11-12	ZnO	100		3,251	5,213

Tabulka 2.3: Fáze, jejich procentuální hmotnostní zastoupení a mřížkové parametry pro jednotlivé vzorky, měřeno metodou XRD, nejistoty hmotnostního zastoupení jsou v jednotkách %, nejistoty mřížkových parametrů vypočítané na základě použitého modelu jsou na úrovni posledního desetinného místa, reálné nejistoty jsou větší, protože použitý model předpokládá, že všechny koherentní domény mají stejnou velikost

2.8 Plynová pec

Na základě výsledků získaných z předchozích experimentů byl navržen postup přípravy 3 vzorků ZnO s dopacemi $x = 0$, $x = 0,05$ a $x = 0,1$. Pro jejich syntézu měl být použit nově pořízený glycin se známou chemickou čistotou. V průběhu první syntézy (čistého ZnO), ale došlo k mnohem prudší reakci, než bylo zvykem u reakcí s použitím starého glycinu. Výsledný prášek byl rychle unikajícím plynem vyfouknut z trubice ve formě dvou hříbových mraků a postupně usedal na povrchy v místnosti. Unikající plyn, který při reakci vznikl, s sebou dokonce z trubice vynesl i keramickou lodičku a samotnou trubici z půlky vysunul z pece. Tento experiment byl pro kontrolu zopakován v exteriéru. Výsledek reakce byl stejný. Tentokrát se podařilo průběh reakce zaznamenat na video, na obrázku 2.13 díky tomu můžeme vidět, jak dvě mračna uvolněného plynu a drobných částic, tak i keramickou lodičku v letu. Výnosnost takovéto reakce byla 0 %, protože produkt ani lodička nezůstali v trubici. Bylo tedy potřeba vymyslet nový postup.

Problém s rychle vznikajícím plynem by mohl být vyřešen tak, že reakce nebude probíhat v úzké trubici, ale ve velké kádince. Nad hladinou reagující směsi vznikne více prostoru pro vznikající plyn. Kádinka byla zavěšena nad propan-butanovým hořákem na tenkém drátu a byla přiklopena ocelovým plátem, aby se plyn více zbrzdil a neunášel s sebou tolik vzniklého produktu. Snímky z videa průběhu reakce v takto sestavené

aparatuře vidíme na obrázku 2.14. Vznikající plyn nadzvedl ocelový plát a unikal z kádinky velice rychle, přičemž s sebou unášel velké množství produktu. Je zajímavé si povšimnout, že při reakci na malý okamžik vzniká i velké množství světla, z důvodu vysoké teploty reakce. Na stěnách kádinky ulpěla vrstva produktu, ale její seškrábání bylo příliš obtížné.

Vzhledem k tomu, že změna aparatury nepomohla, jako další postup bylo zvoleno postupné snižování poměru glycinu k dusičnanům. To je detailně popsáno v následující kapitole. Před tím, než byly provedeny syntézy se sníženým množstvím glycinu, byla navržena a zkonstruována nová pec inspirována aparaturou s kádinkou.

Základna nové pece je tvořena pórobetonovými tvárniciemi tloušťky 50 mm. Mezi nimi je umístěn plynový hořák Campingaz, který je zdrojem tepla. Nad hořák se umístí ocelový plech tloušťky 1,5 mm, který tvoří dno hlavní komory. Do plechu bylo podél okraje navrtáno 16 děr, aby mohl horký vzduch vstupovat do hlavní komory, ale zároveň vzorek nebyl přímo vystaven plamenům hořáku. Stěny hlavní komory jsou tvořeny vápenopískovými tvárniciemi. Roztok pro reakci se do pece umísťuje v porcelánové žíhací misce o objemu 100 ml do středu hlavní komory. Tvárnice komory i ocelový plech jsou obaleny hliníkem (alobal na grilování – větší tloušťka než u kuchyňského alobalu). Sestavení pece ve čtyřech krocích vidíme na obrázku 2.15.

Výhody:

- Objem porcelánové misky je výrazně větší než objem keramické lodičky.
- Povrchová úprava misky umožňuje snadné čištění mezi jednotlivými experimenty.
- Celou pec lze snadno rozložit a opět složit, snadno se přesouvá.
- Ke svému provozu nepotřebuje připojení k elektrické síti – snadné použití v exteriéru.
- Je možné sledovat vzorek v průběhu reakce.

Nevýhody:

- Není možné přímo nastavit teplotu v komoře.
- Teplota v komoře zdaleka není homogenní.
- Spotřebovává propan-butanové kartuše.



Obrázek 2.13: Snímek videa průběhu reakce s novým glycinem



Obrázek 2.14: Snímky videa průběhu reakce v zavěšené kádince



Obrázek 2.15: Sestavení plynové pece ve čtyřech krocích

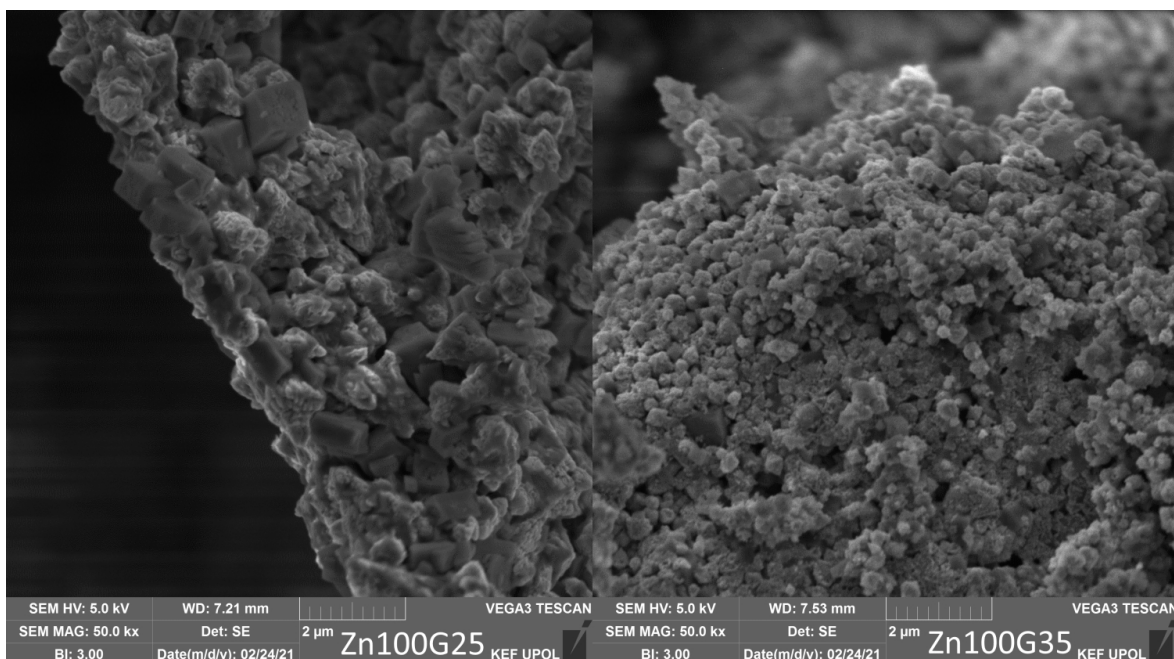
2.9 Poměr glycinu a dusičnanů

Byla provedena série syntéz s cílem vyřešit problém s odlišným chováním nového glycinu v reakci postupným snižováním jeho relativního množství vůči dusičnanům. Z předchozích experimentů s novým glycinem víme, že při poměru 1:1 glycinu ku dusičnanům nezískáme uspokojivé množství produktu. Pro ověření funkčnosti nové pece byla syntéza čistého ZnO metodou SCS z dusičnanu zinečnatého a glycinu v molárním poměru 1:1 přesto provedena. Opět došlo k prudké reakci a z porcelánové misky se podařilo seškrábat jen velmi malé množství produktu (vzorek Zn100G100). Následovalo snížení poměru glycinu ku dusičnanům na 100:50. I v tomto případě došlo k příliš prudkému uvolnění velkého množství plynů a bylo možné získat jen velmi malé množství produktu (vzorek Zn100G50). Teprve až při snížení poměru na 100:25 došlo k významné změně v dynamice reakce a většina produktu zůstala v keramické misce. V tomto případě ale nastal opačný problém, teplota při reakci byla příliš nízká a vzniklo příliš málo plynů, takže výsledný produkt nevznikl ve formě prášku, ale ve formě objemového materiálu (vzorek Zn100G25). Pro následující syntézu byl zvolen poměr dusičnanu ku glycinu 100:35 – vzorek Zn100G35. Poté co proběhla reakce, se tento poměr ukázal být vhodnou volbou pro následující syntézy. Produkt vznikl ve formě prášku s tím, že uspokojivé (okolo 10 %) množství zůstalo v porcelánové misce.

Na obrázku 2.16 vidíme snímky SEM vzorku Zn100G25 (vlevo) a Zn100G35 (vpravo). Z těchto snímků je patrné, že oba vzorky jsou tvořeny částicemi, které jsou srostlé do velkého shluku. Nejedná se tedy o objemový materiál, jak se na první pohled zdálo. U vzorku připraveného z menšího množství glycinu (Zn100G25) vidíme částice o velikosti okolo 1 μm , u druhého vzorku, který byl připraven z většího množství glycinu, vidíme částice o velikosti v rozsahu 200–500 nm. V obou případech vidíme přítomnost dvou typů částic. Prvním typem jsou sférické částice (pro vzorek Zn100G25 spíše hroudy s méně definovaným tvarem), které se na snímcích jeví jako světlejší místa. Druhý typ částic má naopak jasně definované plochy a hrany, které naznačují krystalickou strukturu daných částic. Na snímcích se jeví jako tmavší místa. Nyní bychom chtěli zjistit jestli a jak se tyto dva typy částic liší ve složení. Na obrázku 2.16 vidíme snímky SEM sekundárních elektronů (SE), ty jsou sice vhodné pokud chceme sledovat povrchovou strukturu vzorku, ale informaci o vnitřní struktuře nebo chemickém složení nenesou. Takovéto informace můžeme získat díky zpětně odraženým elektronům (BSE) a rentgenové spektroskopii (EDS). Detektor sekundárních elektronů se nachází na straně komory. Na snímcích je směr nahoru směr k detektoru. Pokud na SEM snímku sekundárních elektronů vidíme velmi jasné místo, jedná se buď o plochu nakloněnou směrem k detektoru SE nebo u nevodivých vzorků o místo, které se kvůli dopadajícímu svazku elektronů nabíjí³.

Za pomoci rentgenové spektroskopie můžeme získat informaci o prvkovém složení konkrétního místa na vzorku. Dopadá-li svazek o dostatečně velké energii na vzorek, primární elektrony budou vyřazet sekundární elektrony ze vzorku. Pokud tyto sekundární elektrony budou vyraženy ze spodních energetických hladin atomového obalu, může dojít k přeskočení elektronu z vyšší energetické hladiny na uvolněné místo. Při tomto přeskoku vzniká charakteristické rentgenové záření jehož energie odpovídá rozdílu vazebných energií hladin, mezi nimiž došlo k přeskoku. Díky tomu, že tyto hodnoty závisí na daném prvku, víme, jaké prvky se v daném místě nachází. Množství daného prvku zjistíme díky intenzitě tohoto rentgenového záření. Pokud provedeme

³Nežádoucí nabíjení vzorku můžeme odstranit pokovováním, v našem případě ale nebylo pokovování potřeba.

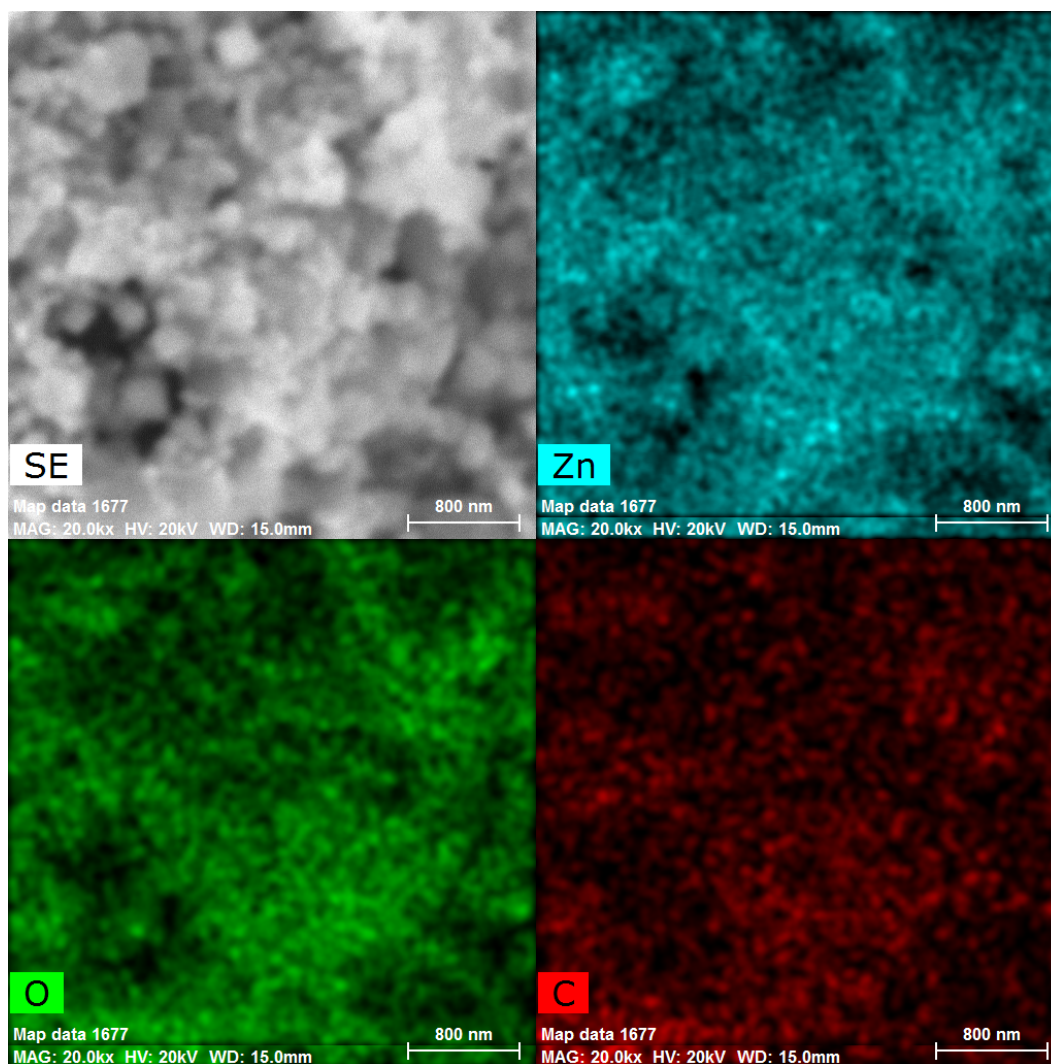


Obrázek 2.16: Snímky SEM vzorků Zn100G25 (vlevo) a Zn100G35 (vpravo)

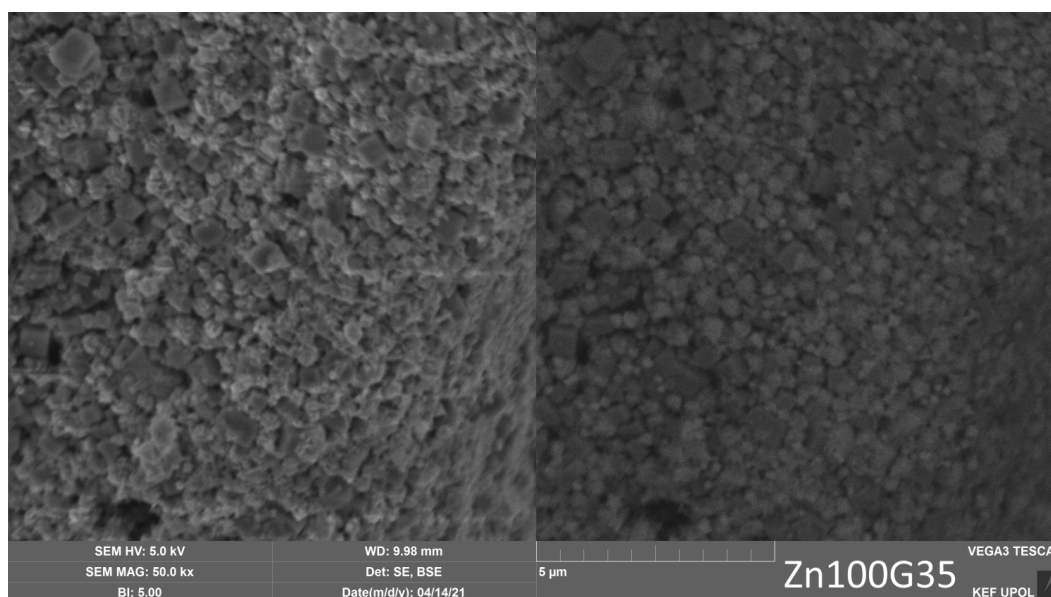
měření rentgenového spektra pro všechny body SEM snímku můžeme mapovat četnost výskytu jednotlivých prvků na daný snímek. Tímto způsobem bychom měli být schopni zjistit, jak se liší prvkové složení dvou výše zmíněných typů částic.

Při snaze o mapování prvkového složení se narazilo na omezení. Metoda EDS vyžaduje velkou intenzitu svazku, což rozšiřuje stopu svazku. Navíc takovýto svazek proniká i hluboko do vzorku, takže dostáváme informaci o prvkovém složení z větší hloubky (1–2 μm [20]), než je samotná velikost jednotlivých částic, které se snažíme charakterizovat. Na obrázku 2.17 vidíme snímek SEM sekundárních elektronů a prvkové mapování pro Zn, O a C. Z obrázku je patrné, že naměřená četnost výskytu daných prvků silně závisí na struktuře vzorku a že nejsme schopni rozdíl ve složení jednotlivých částic rozlišit.

Detektor zpětně odražených elektronů se nachází přímo nad vzorkem. Zpětně odražené elektrony vznikají při srážce primárních elektronů svazku s atomovými jádry vzorku. Atomy těžších jader odrážejí elektrony svazku lépe, oblasti s větším výskytem těžších prvků budou na snímku BSE jasnější (dostáváme více signálu), než oblasti s lehčími prvky. Na obrázku 2.18 vlevo vidíme snímek SEM sekundárních elektronů (SE) a vpravo snímek SEM zpětně odražených elektronů (BSE) vzorku Zn100G35. Krystalické částice jsou na snímku BSE tmavší než kulaté částice, to naznačuje větší zastoupení lehčích prvků (v tomto případě O a C) v krystalických částicích. Ve snaze lépe charakterizovat výše zmíněné dva druhy částic bylo provedeno měření XRD spektra. Výsledek ukázal přítomnost pouze jedné würtizové fáze ZnO.



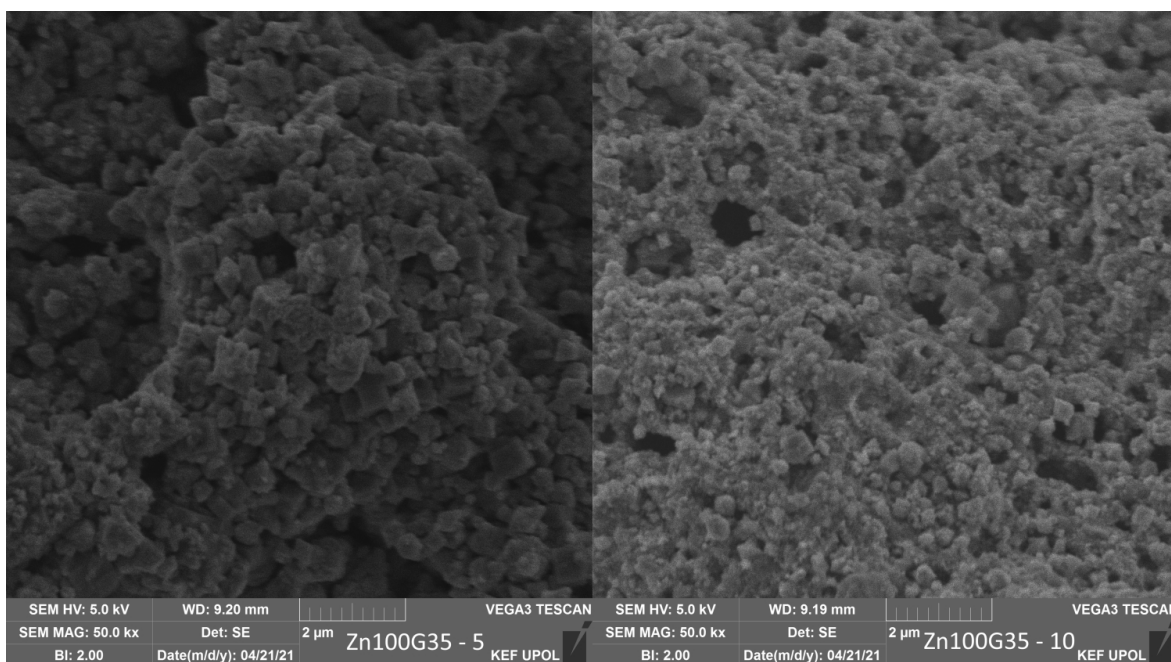
Obrázek 2.17: Prvkové mapování vzorku Zn100G35 (SE – sekundární elektrony, Zn – zinek, O – kyslík, C – uhlík)



Obrázek 2.18: Snímek SEM vzorku Zn100G35, sekundární elektrony (vlevo), zpětně odražené elektrony (vpravo)

2.10 Škálovatelnost

Dalším faktorem, který by mohl ovlivňovat vzniklý produkt, je celkové množství směsi určené k reakci. Za účelem zjistit, jaký vliv má tento faktor, byly připraveny dva vzorky Zn100G35 – 5 a Zn100G35 – 10. Oba vzorky byly syntetizovány z dusičnanu zinečnatého a nového glycinu v poměru 100:35 metodou SCS v plynové peci. Pro syntézu vzorku Zn100G35 – 5 bylo použito 5 g dusičnanu zinečnatého a pro vzorek Zn100G35 – 10 bylo použito 10 g dusičnanu zinečnatého. Na obrázku 2.19 vidíme snímky SEM sekundárních elektronů obou vzorků (Zn100G35 – 5 vlevo, Zn100G35 – 10 vpravo). Ze snímků je patrné, že větší objem várky způsobil zmenšení vzniklých struktur. Tvar částic a fakt, že vznikají dva druhy částic, nebyli objemem várky ovlivněni. Snímek v levé části obrázku 2.19 je tmavší z důvodu nastavení kontrastu, nejedná se o jev způsobený fyzikálními vlastnostmi vzorku.



Obrázek 2.19: Snímky SEM SE vzorků Zn100G35 – 5 (vlevo) a Zn100G35 – 10 (vpravo)

2.11 Syntéza výsledných vzorků

Na základě znalostí získaných z předchozích syntéz byly připraveny 3 vzorky ZnO s dopací Fe $x = 0 \%$, $x = 5 \%$, $x = 10 \%$. Poté byly tyto vzorky charakterizovány metodami SEM, XRD, BET a TMS.

2.11.1 Vzorek Zn100G35

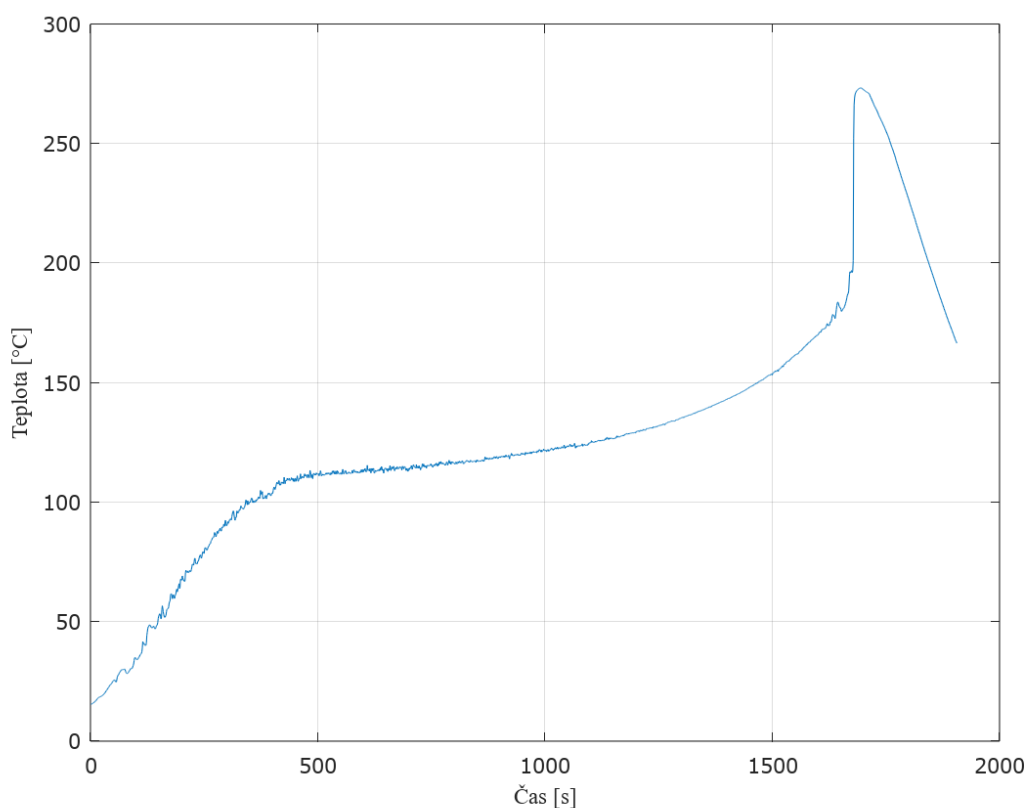
Vzorek Zn100G35 – 10 (dále jen Zn100G35) z předchozí kapitoly Škálovatelnost byl zvolen jako finální vzorek čistého ZnO. Byl připraven z 10 g dusičnanu zinečnatého a odpovídajícího množství nového glycinu v poměru 100:35 metodou SCS v plynové peci. Celkový zisk reakce byl 0,8873 g. Byl vytvořen snímek SEM vzorku a je uveden na obrázku 2.22 vlevo. Specifická plocha povrchu $S_{10035} = 4,473 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ byla měřena

metodou BET. Procentuální prvkové složení měřené metodou EDS je uvedeno v tabulce 2.4. Bylo měřeno XRD spektrum a je uvedeno na obrázcích 2.23 a 2.24, mřížkové parametry fáze ZnO jsou uvedeny v tabulce 2.5.

2.11.2 Vzorek 950535

Finální vzorek 950535 byl připraven z 30 g dusičnanu zinečnatého a odpovídajícího množství dusičnanu železitého a glycinu v poměru 95:5:35 metodou SCS v plynové peci. Na obrázku 2.21 vlevo vidíme porcelánovou misku se vzorkem po vyjmutí z pece. Získaný produkt byl po vychladnutí třen ve třecí misce po dobu 5 minut. Celkový zisk reakce byl 5,1025 g. Snímek SEM vzorku je uveden uprostřed na obrázku 2.22. Procentuální prvkové složení měřené metodou EDS je uvedeno v tabulce 2.4. Bylo měřeno XRD spektrum a je uvedeno na obrázcích 2.23 a 2.24, mřížkové parametry fáze ZnO jsou uvedeny v tabulce 2.5. Specifická plocha povrchu $S_{950535} = 9,091 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ byla měřena metodou BET.

Byl měřen časový průběh teploty směsi v průběhu reakce v peci a je uveden na obrázku 2.20. Teplota byla zaznamenávána každou sekundu. Záznam začíná vložením směsi do pece. Teplota rychle narostla na teplotu varu směsi, poté se její nárůst zpomalil. Přibližně po 28 minutách od vložení do pece došlo k zážehu při kritické teplotě T_k přibližně $190 \text{ }^\circ\text{C}$ a teplota prudce vzrostla na maximální hodnotu $T_{\max} = 273,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Ihned po reakci byl vypnut plynový hořák a vzniklý produkt postupně chladl.



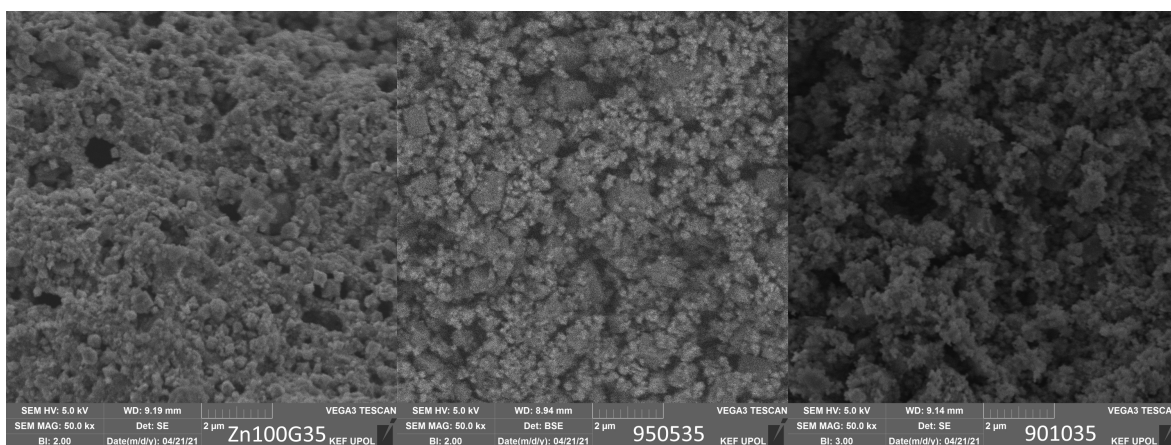
Obrázek 2.20: Časový záznam teploty směsi v průběhu zahřívání v peci

2.11.3 Vzorek 901035

Finální vzorek 901035 byl připraven z 30 g dusičnanu zinečnatého a odpovídajícího množství dusičnanu železitého a glycinu v poměru 90:10:35 metodou SCS v plynové peci. Na obrázku 2.21 vpravo vidíme porcelánovou misku se vzorkem po vyjmutí z pece. Získaný produkt byl po vychladnutí třen ve třecí misce po dobu 5 minut. Celkový zisk reakce byl 7,6363 g. Snímek SEM vzorku je uveden na obrázku 2.22 vpravo. Procentuální prvkové složení měřené metodou EDS je uvedeno v tabulce 2.4. Bylo měřeno XRD spektrum a je uvedeno na obrázcích 2.23 a 2.24, mřížkové parametry fáze ZnO jsou uvedeny v tabulce 2.5. Specifická plocha povrchu $S_{901035} = 17,410 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ byla měřena metodou BET.



Obrázek 2.21: Vzorek 950535 (vlevo) a vzorek 901035 (vpravo) po vyjmutí z pece

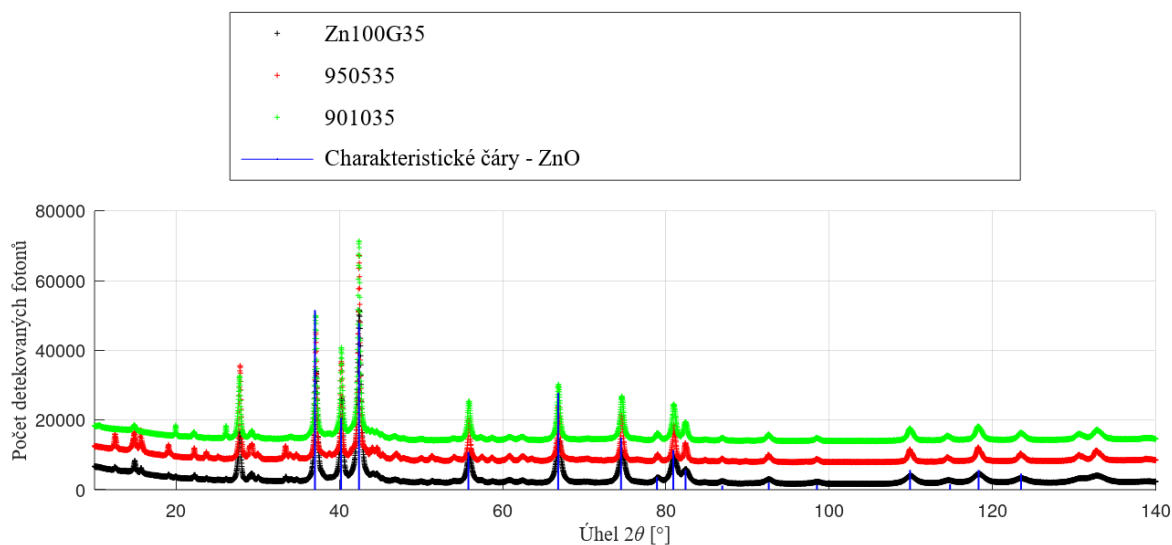


Obrázek 2.22: Snímky SEM vzorků Zn100G35 (vlevo), 950535 (uprostřed) a 901035 (vpravo)

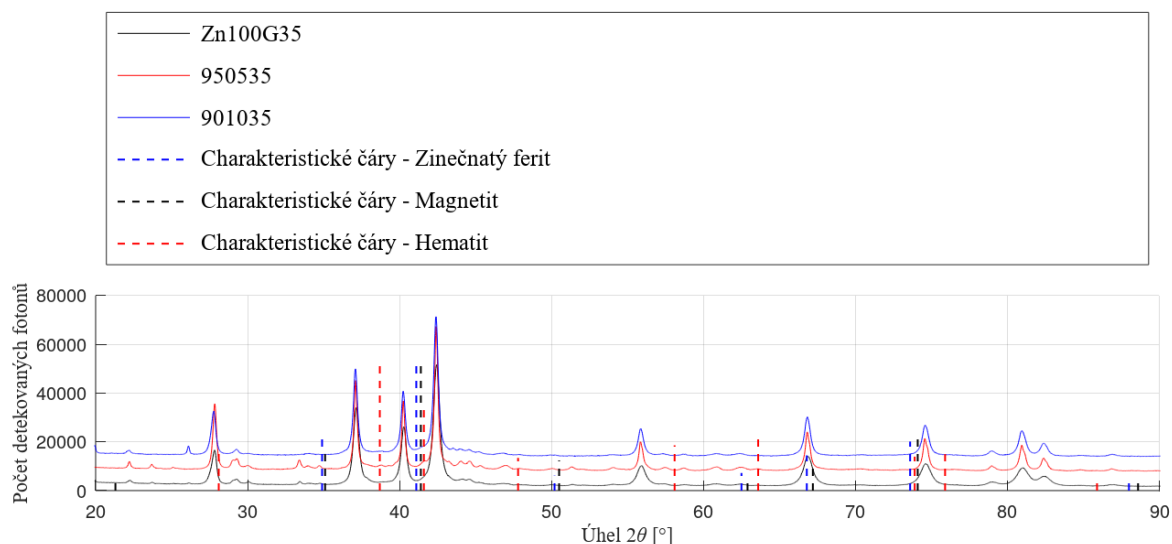
Na základě naměřených dat uvedených v tabulce 2.4 byly vypočteny molární poměry zinku a železa pro finální železo obsahující vzorky: 950535 a 901035. Pro vzorek 950535 je vypočtený poměr $(96,1 \pm 1,4):(3,8 \pm 1,4)$. Pro vzorek 901035 je vypočtený poměr $(92,1 \pm 1,4):(7,9 \pm 1,4)$. Nebylo možné určit znečištění vzorků zbytkovým uhlíkem z prekurzorů, protože měření bylo prováděno na uhlíkové fólii.

	Zn100G35	950535	901035
Prvek	Zastoupení [%]		
O	23 ± 3	31 ± 4	33 ± 4
Cu	0,30 ± 0,03	0,46 ± 0,04	0,35 ± 0,04
Zn	72 ± 2	64 ± 2	55 ± 1

Tabulka 2.4: Procentuální hmotnostní prvkové složení finálních vzorků měřené metodou EDS, nejistoty jsou vypočítané na základě použitého modelu, reálné nejistoty mohou být větší



Obrázek 2.23: Spektra finálních vzorků měřená metodou XRD s charakteristickými čarami würtzitové struktury ZnO

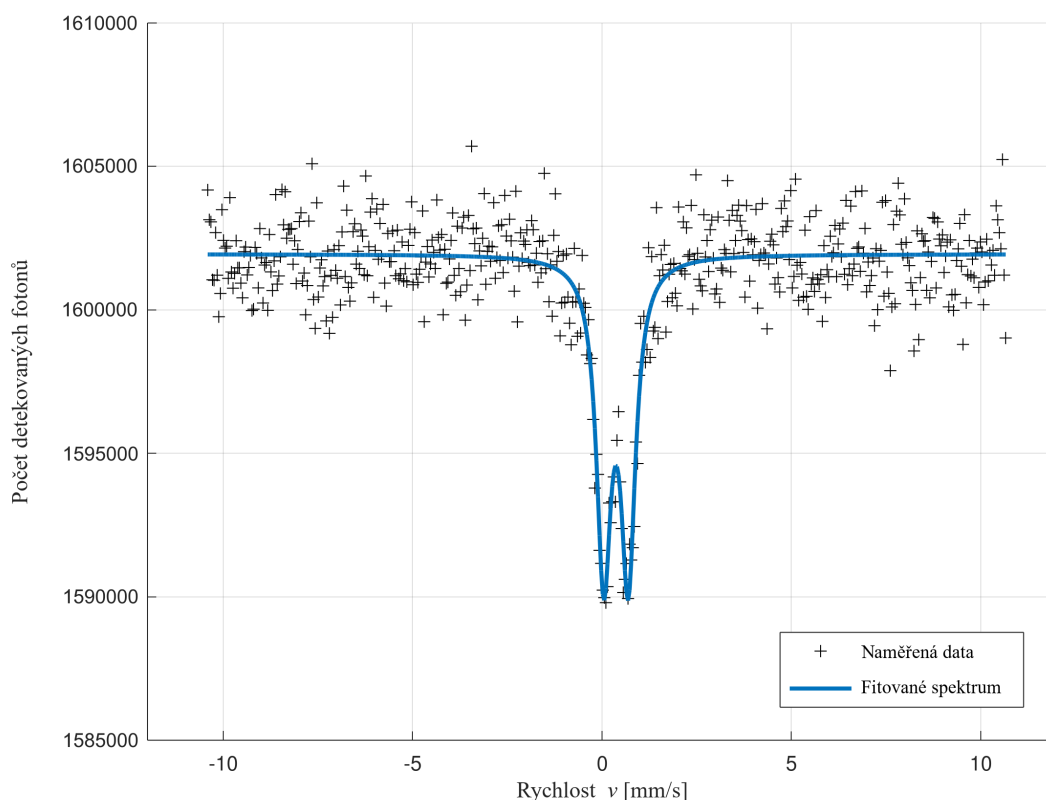


Obrázek 2.24: Spektra finálních vzorků měřená metodou XRD s charakteristickými čarami magnetitu, hematitu a zinečnatého feritu, pro přehlednost je uvedena pouze část spektra s hlavními charakteristickými čarami

Na obrázku 2.23 vidíme XRD spektra všech tří finálních vzorků s charakteristickými čarami ZnO. Měřená spektra odpovídají struktuře ZnO až na výrazný pík na úrovni 2θ

= 27,8 °. Na obrázku 2.24 vidíme měřená spektra a charakteristické čáry pro zinečnatý ferit, magnetit a hematit, což jsou fáze přítomné ve vzorcích z vysokou dopací železa. Píky v měřených spektrech neodpovídají ani jedné z těchto tří fází. Tyto fáze tedy ve vzorcích přítomny nejsou, nebo pouze v tak malé míře, že je není možné metodou XRD rozlišit. Výrazný pík na úrovni $2\theta = 27,8^\circ$ pravděpodobně odpovídá nespálenému prekurzoru⁴. Tuto hypotézu by bylo možné otestovat změřením XRD spekter prekurzorů nebo vypačením vzorků v peci a opětovným změřením XRD spekter.

Byla měřena mössbauerovská spektra za pokojové teploty finálních vzorků 950535 a 901035. Obě spektra byla fitována jedním dubletem. Charakteristické parametry dubletu pro obě spektra jsou uvedeny v tabulce 2.6. V obou případech měřená spektra naznačují přítomnost atomů železa ve struktuře ZnO pouze v oxidačním stavu 3+. Přítomnost dvojice dubletů odpovídající dvěma různým pozicím železa ve struktuře ZnO popsaných ve článku [12] nebyla pozorována. Na obrázku 2.25 je pro ilustraci uvedeno jedno ze spekter. Vzorek 901035 byl měřen i při snížené teplotě na 5 K. Toto spektrum je uvedeno na obrázku 2.26. Charakteristické parametry fitů jsou uvedeny v tabulce 2.6. Vidíme, že původní dublet přešel na sextet s distribucí magnetických polí. Při teplotě 5 K došlo k uspořádání magnetických momentů všech atomů železa ve struktuře ZnO z původního superparamagnetického stavu. Ve spektru dále vidíme singlet. Nejedná se signál ze vzorku, nýbrž o jev způsobený samotnou měřicí sestavou. Při měření bez vzorku byl pozorován singlet se stejnými charakteristickými parametry.



Obrázek 2.25: Mössbauerovské spektrum vzorku 901035 měřené při pokojové teplotě

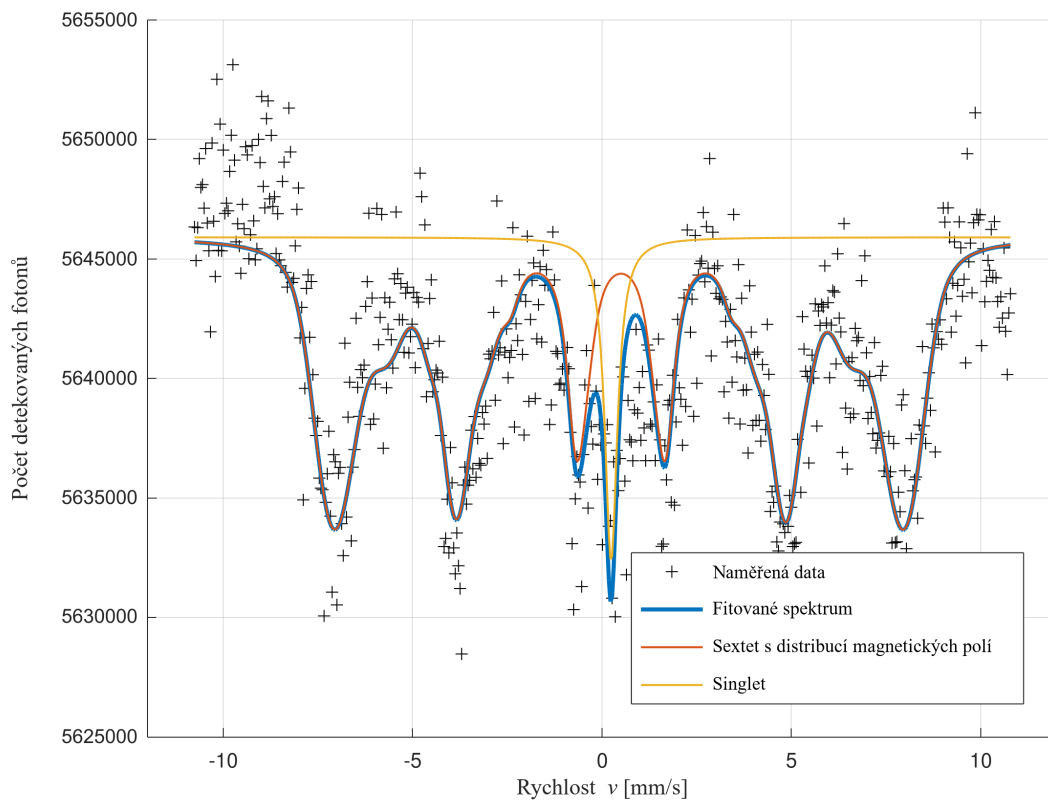
⁴K nedokonalému spálení některého z prekurzorů mohlo dojít například z důvodu nedostatku kyslíku v okolí reagujícího vzorku nebo se mohlo jednat o část vzorku u dna misky, ke které se kyslík nedostal.

Vzorek	a [Å]	c [Å]
Zn100G35	3,251	5,209
950535	3,251	5,208
901035	3,252	5,207

Tabulka 2.5: Mřížkové parametry fáze ZnO finálních vzorků

Vzorek	Subspektrum	Zastoupení [at. %]	δ [mm/s]	Δ [mm/s]
3-11-9	sextet 1	24	$0,66 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$
	sextet 2	46	$0,37 \pm 0,01$	$-0,15 \pm 0,01$
	sextet 3	22	$0,29 \pm 0,01$	$-0,01 \pm 0,01$
	singlet	8	$1,08 \pm 0,01$	–
1-1-12	dublet	100	$0,34 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,01$
1-8-12	dublet 1	55	0,375*	0,64*
	dublet 2	21	$0,79 \pm 0,01$	$0,77 \pm 0,01$
	sextet	24	$0,7 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$
1-11-12	sextet	71	$0,30 \pm 0,01$	$-0,04 \pm 0,03$
	dublet	29	$0,32 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,02$
950535	dublet	100	$0,38 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,03$
901035	dublet	100	$0,37 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,02$
901035-5K	sextet	93	$0,47 \pm 0,02$	$-0,05 \pm 0,03$
	singlet	7	0,24*	–

Tabulka 2.6: Subspektra měřených mössbauerovských spekter, jejich zastoupení a charakteristické parametry, nejistoty parametrů jsou vypočítané programem MossWinn 4.0i a zaokrouhlené na dvě desetinná místa, reálné nejistoty můžou být vyšší, hodnoty s hvězdičkou byly při fitování fixovány



Obrázek 2.26: Mössbauerovské spektrum vzorku 901035 měřené při snížené teplotě na 5 K

Procentuální zastoupení jednotlivých fází měřené metodami TMS a XRD se může lišit. Zatímco metoda XRD udává hmotnostní procentuální zastoupení dané fáze, metoda TMS říká, jaké procento z celkového množství atomů železa je obsaženo v dané fázi. Z důvodu přehlednosti a jednoznačnosti jsou hmotnostní procenta značeny % a procentuální zastoupení železa v jednotlivých fázích jako at. % – atomární procenta.

Označení vzorku	Metoda přípravy	Molární poměry reaktantů	Charakterizační metody
Starý glycin			
1-11-9	utřením	100 : 0 : 100	XRD, SEM
2-11-9	SCS	100 : 0 : 100	XRD, SEM
3-11-9	utřením	0 : 100 : 100	XRD, SEM, TMS RT
1-15-9	SCS	95 : 5 : 100	XRD, SEM
2-15-9	SCS + 1 h pečení	95 : 5 : 100	XRD, SEM
1-1-12	SCS	95 : 5 : 100	TMS RT
1-8-12	sol-gel	80 : 20 : 100	XRD, SEM, TMS RT + 5K
1-11-12	sol-gel	33 : 66 : 100	XRD, SEM, TMS RT
2-11-12	sol-gel	100 : 0 : 100	XRD, SEM
Nový glycin			
Zn100G100	SCS	100 : 0 : 100	–
Zn100G50	SCS	100 : 0 : 50	–
Zn100G25	SCS	100 : 0 : 25	SEM
Zn100G35	SCS	100 : 0 : 35	SEM
Finální vzorky			
Zn100G35	SCS	100 : 0 : 35	XRD, SEM, BET
950535	SCS	95 : 5 : 35	XRD, SEM, BET, TMS RT
901035	SCS	90 : 10 : 35	XRD, SEM, BET, TMS RT + 5K

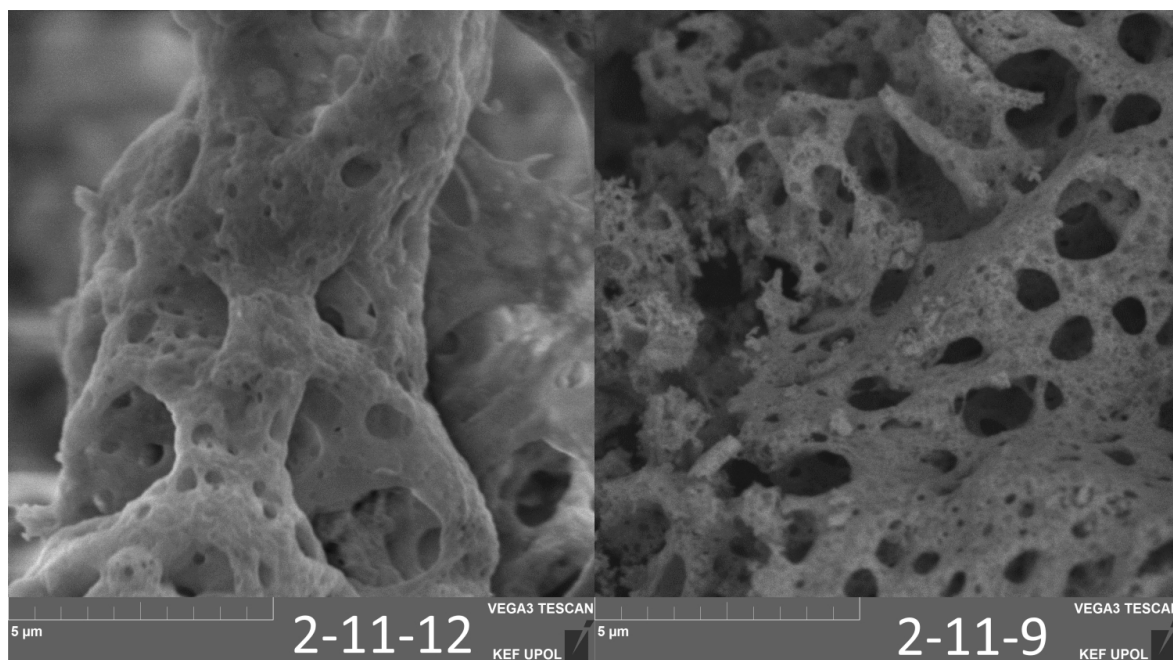
Tabulka 2.7: Seznam všech připravených vzorků, jejich označení, metoda přípravy, poměr reaktantů a použité charakterizační metody (XRD – prášková rentgenová difrakce, SEM – skenovací elektronový mikroskop, EDS – elektronově disperzní spektrometr, BET – metoda měření specifické plochy povrchu, TMS – transmisní mössbauerovská spektroskopie, RT – pokojová teplota, 5K – měření za snížené teploty)

Kapitola 3

Diskuze

3.1 Srovnání metod SCS a sol-gel

V rámci práce byly použity dvě hlavní metody syntézy¹: spalováním z roztoku a sol-gel. Těmito metodami byly připraveny vzorky 2-11-9 a 2-11-12 z dusičnanu zinečnatého a glycinu v molárním poměru 1:1 v trubkové peci. Oba vzorky měly po vyjmutí z pece šedo-hnědou barvu. Vzorek připravený metodou SCS (2-11-9) tvořily velké hrudky, které se snadno rozpadaly, vzorek připravený metodou sol-gel (2-11-12) byl tvořen jemnou houbovitou strukturou, kterou snadno unášel i drobný pohyb vzduchu. Na obrázku 3.1 vidíme srovnání snímků SEM obou vzorků. V obou případech se jedná o mikrostrukturovanou pórovitou pěnu. V tabulce 2.3 vidíme výsledky charakterizační metody XRD pro oba vzorky. Nezávisle na metodě přípravy vidíme přítomnost pouze fáze ZnO. Rozdíl v mřížkových parametrech je na úrovni chyby měření.



Obrázek 3.1: Snímky SEM vzorků 2-11-12 (vlevo) a 2-11-9 (vpravo)

Přestože samotné zahřívání a zažehnutí reakce v peci proběhne rychleji v případě metody sol-gel, celkový čas syntézy je delší než u metody SCS, z důvodu času stráveného

¹Metoda utřením byla použita pro přípravu pouze dvou vzorků, proto se jí nebudeme tolik věnovat.

při vysušování směsi na vařiči. Vzhledem k tomu, že obě metody vedou k téměř stejným produktům při syntéze ZnO, jak bylo popsáno v předchozí kapitole, pro syntézu výsledných vzorků zvolíme metodu SCS, protože je rychlejší a snazší.

3.2 Pozice železa v ZnO

Prvkové mapování pomocí EDS v kombinaci se SEM železo obsahujících vzorků 950535 a 901035 neodhalilo přítomnost nehomogenit v zastoupení železa. Musíme ale počítat s tím, že při měření EDS je šířka stopy i hloubka, ze které dostáváme informace, větší, než je velikost částic.

Vzhledem k tomu, že cílem je vytvářet vzorky obsahující pouze ZnO dopované železem, je klíčové znát úroveň dopace x , do které vzniká pouze tato fáze. Abychom mohli tuto hranici správně určit, potřebujeme znát, jaké konkrétní nežádoucí fáze vznikají při vyšších dopacích železa x . Vzorky s 20%, 66% a 100% dopací x byly připraveny a charakterizovány metodami XRD a TMS. U vzorku se 100% dopací železa, tedy vzorku bez přítomnosti zinku, byly detekovány fáze: magnetit, hematit a wüstit, jak metodou XRD, jak je vidět v tabulce 2.3, tak metodou TMS. Vzorek s 66% dopací železa je z většiny (dle XRD z 92 %) tvořen zinečnatým feritem ZnFe_2O_4 , dále je přítomna fáze ZnO. Přítomnost hematitu byla na hranici šumu. Vzorek s 20% dopací železa je z většiny (dle XRD z 82 %) tvořen fází ZnO. Zinečnatý ferit ZnFe_2O_4 tvoří dle XRD 17 % vzorku. Zastoupení wüstitu ve vzorku je na hranici šumu.

Se snižující se dopací železa x ubývá fáze ZnFe_2O_4 a přibývá fáze ZnO. Při hledání hranice rozpustnosti železa v ZnO budeme sledovat, zda už dochází ke tvorbě fáze ZnFe_2O_4 nebo ne.

Studiem tří finálních vzorků metodou XRD nebyla zjištěna přítomnost ani jedné ze tří nežádoucích fází, které vznikaly při vysokých koncentracích železa x . Není vyloučena přítomnost fáze ZnFe_2O_4 menší než 2 % u vzorku s nejvyšší, tedy 10% dopací železa, z důvodu přesnosti metody. Fáze s takto malým zastoupením nebude mít významný vliv při aplikaci v PVDF. Na základě výsledků získaných metodou XRD, můžeme považovat dopace všech tří finálních vzorků za dopace pod hranicí rozpustnosti železa v ZnO.

Mřížkové parametry fáze ZnO jsou uvedeny v tabulce 2.5. Jejich závislost na dopaci železa nebyla prokázána, protože ke změně parametrů dochází pouze na úrovni chyby měření.

U finálních vzorků s dopací železa $x = 0,05$ a $x = 0,1$ byl v mössbauerovském spektru pozorován pouze dublet odpovídající Fe^{3+} ve struktuře ZnO. Při měření za snížené teploty tento dublet kompletně přešel do nelorentzovského sextetu. Tato skutečnost dokládá superparamagnetické vlastnosti vzniklých částic při pokojové teplotě. V mössbauerovském spektru vzorku s 20% dopací železem měřeném při pokojové teplotě byl pozorován sextet a dva dublety. To je důkaz přítomnosti železa i v jiné fázi, než tomu bylo u nižších dopací. Na základě toho byla hranice rozpustnosti železa ve struktuře ZnO určena mezi 10% a 20% dopací x . Což je v souladu s výsledky práškové rentgenové difrakce.

Měření specifické plochy povrchu tří finálních vzorků metodou BET ukázalo, že s narůstající dopací x roste i specifická plocha povrchu. Větší plocha povrchu znamená menší velikost částic, pokud se zásadně nemění tvar částic. Srovnajme nyní tento výsledek se snímky SEM tří výsledných vzorků uvedených na obrázku 2.22. K zásadní změně tvaru částic nedochází a se zvyšující se dopací x se zmenšuje velikost částic. Výsledky těchto dvou metod jsou tedy v souladu.

3.3 Využití pro PVDF

Cílem práce je navrhnout konkrétní postup pro reprodukovatelnou syntézu nanostrukturovaných prášků ZnO dopovaných železem a následně podle tohoto postupu připravit vzorky s dopacemi $x = 0$, $x = 0,05$ a $x = 0,1$. Tyto vzorky budou použity při přípravě PVDF generátorů. V rámci navazující práce bude sledován vliv připravených vzorků na elektro-mechanické vlastnosti PVDF.

Důležitým aspektem připravovaných prášků je jejich čistota. Z měření EDS procentuálního hmotnostního zastoupení jednotlivých prvků se o množství nečistot příliš nedovíme. Nečistoty pocházející z nedokonalého spálení glycinu obsahují uhlík, ale jeho množství nebylo možné změřit, protože měření bylo prováděno na uhlíkové podložce. Měření metodou EDS u všech vzorků odhalilo přítomnost malého (méně než 0,5 %) množství mědi. Ve snaze zjistit odkud toto znečištění pochází bylo změřeno procentuální prvkové složení všech prekurzorů i povrchové úpravy žíhací misky, ale ani v jednom případě nebyla pozorována přítomnost mědi na úrovni vyšší, než je nejistota měření. Není tedy jasné odkud znečištění mědi pochází.

Metoda XRD odhalila přítomnost nežádoucí fáze, kterou se nepodařilo přesně identifikovat. Pravděpodobně se jedná o nedokonalé spálení jednoho z prekurzorů. Protože se jedná o neznámou fázi, nebylo možné přesně určit její procentuální hmotnostní zastoupení. Nemělo by ale přesahovat 10 %. Vzorky budou po dobu jedné hodiny na vzduchu vypékány při teplotě 400 °C ve snaze snížit množství této nežádoucí fáze. Pokud dojde k výraznému zlepšení, závěry učiněné v kapitole 2.6 budou platit pouze pro vzorky připravené ve velmi malém množství.

V minulosti byly pro dopaci PVDF použity materiály s různou velikostí částic. Například ve článku [9] byl prokázán pozitivní vliv částic Fe_2O_3 s průměrnou velikostí² částic 4,95 nm, ve článku [10] byly použity částice s průměrnou velikostí² 36,3 nm. Částice syntetizované v rámci této práce mají velikost řádově ve stovkách nanometrů.

Pro využití v PVDF není vhodné, aby jednotlivé částice byly aglomerovány do velkých shluků. Protože při použité metodě právě takovéto aglomeráty vznikají, musely být vzorky na konci procesu přípravy mlety ve třecí misce. Využití metody, při které částice vznikají neaglomerované, by bylo vhodnější. Při použité metodě vznikají 2 typy částic s různou velikostí, což je problém, protože nebudeme schopni rozhodnout, který tip částic je zodpovědný za změnu vlastností PVDF.

Všechny tři finální vzorky byly připraveny dvakrát. Opakované měření pomocí SEM a TMS prokázalo, že navržená metoda přípravy vede k reprodukovatelným výsledkům. V rámci navazující diplomové práce bude věnována pozornost zdokonalení metody přípravy (především ve smyslu čistoty výsledných produktů).

²Průměrná velikost částic byla určena z XRD spekter pomocí Sherrerova vzorce.

Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá syntézou nanopráškového ZnO dopovaného železem metodou spalováním z roztoku a metodou sol-gel. Na základě série pokusů byl navržen konkrétní postup přípravy, který byl použit pro syntézu tří finálních vzorků s dopacemi $x = 0$, $x = 0,05$ a $x = 0,1$.

Pomocí práškové rentgenové difrakce byly určeny mřížkové parametry fází jednotlivých vzorků. Nebyla prokázána závislost těchto parametrů fáze ZnO na dopaci železem.

Práškovou rentgenovou difrakcí a transmisní Mössbauerovou spektroskopií byla určena rozpustnost železa ve struktuře ZnO v rozmezí od $x = 0,1$ do $x = 0,2$. Rozpustností rozumíme takovou dopaci železem, při které se všechny atomy železa nachází v krystalové struktuře ZnO a nevznikají žádné další fáze, jako je například zinečnatý ferit, magnetit nebo hematit.

Opakovanou přípravou finálních vzorků byla dokázána reprodukovatelnost výsledků navržené metody syntézy. Finální vzorky byly důkladně charakterizovány a výsledky jsou uvedeny v kapitole 2.11. Tyto vzorky budou použity při výrobě β -PVDF generátorů.

Literatura

- [1] Arvind Varma; Alexander S. Mukasyan; Alexander S. Rogachev; Khachatour V. Manukyan; *Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials, Chemical Reviews*, 2016 116 (23), 14493-14586
- [2] Muneer M.Ba-Abbad; Abdul Amir H.Kadhun; Abu Bakar Mohamad; Mohd S.Takriff; Kamaruzzaman Sopian; *Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique, Chemosphere*, 2013 91(11), 1604-1611
- [3] Yuanyuan Zhang; Yu-Rui Leu; Robert J. Aitken; Michael Riediker; *Inventory of Engineered Nanoparticle-Containing Consumer Products Available in the Singapore Retail Market and Likelihood of Release into the Aquatic Environment, Int J Environ Res Public Health*, 2015 12(8), 8717-8743
- [4] Nick Serpone; Daniele Dondi; Angelo Albini; *Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare product, INORG CHIM ACTA*, 2007 360(3), 794-802
- [5] Edmund Samuel; Priyanka U.Londhe; Bhavana Joshi; Min-WooKim; Karam Kim; Mark T.Swihart; Nandu B.Chaure; Sam S.Yoon; *Electrosprayed graphene decorated with ZnO nanoparticles for supercapacitors, Journal of Alloys and Compounds*, 2018 741, 781-791
- [6] Emelita Asuncion S.Dimapilis; Ching-ShanHsu; Rose Marie O.Mendoza; Ming-ChunLu; *Zinc oxide nanoparticles for water disinfection, Sustainable Environment Research*, 2018 28(2), 47-56
- [7] Liang-zhi Kou; Wan-lin Guo; Chun Li; *Piezoelectricity of ZnO and its nanostructures, IEEE*, 2008, 978-1-4244-2891-5
- [8] M. S. Vijaya; *Piezoelectric Materials and Devices; Applications in Engineering and Medical Sciences; CRC Press*, 2017
- [9] Merve Zeyrek Ongun; Levent Paralı; Sibel Oguzlar; Jiri Pechousek; *Characterization of β -PVDF-based nanogenerators along with Fe₂O₃ NPs for piezoelectric energy harvesting, J Mater Sci Mater Electron*, 2020
- [10] T. Prabhakaran; J. Hemalatha; *Flexible Films of β -Phase Poly(vinylidene fluoride)/ZnFe₂O₄ Polymer Nanocomposite for Magnetoelectric Device Applications, Science of Advanced Materials*, 2014
- [11] M.L. Dinesha; H.S. Jayanna; S. Ashokab; G.T. Chandrappa; *Temperature dependent electrical conductivity of Fe doped ZnO nanoparticles prepared by solution combustion method, Elsevier Science*, 2009 485(1-2), 538-541

- [12] Laxmi Narayan Mahour; Harish Kumar Choudhary; Rajeev Kumar; A.V. Anupama; Balaram Sahoo; *Structural, optical and Mössbauer spectroscopic investigations on the environment of Fe in Fe-doped ZnO ($Zn_{1-x}Fe_xO$) ceramics synthesized by solution combustion method*, *Ceramics International*, 2019 45 (18a), 24625-24634
- [13] Dhiman Pooja; Sharma S.K.; Knobel M.; Ritu Rani; Singh M.; *Magnetic Properties of Fe doped ZnO Nanosystems Synthesized by Solution Combustion Method*, *Research Journal of Recent Sciences*, 2012 1(8), 2277-2502
- [14] Baburao N; Sherikar; Balaram Sahoo; Arun M. Umarji; *Effect of fuel and fuel to oxidizer ratio in solution combustion synthesis of nanoceramic powders: MgO, CaO and ZnO*, *Solid State Sciences*, 2020 109, 106426
- [15] *Skenovací elektronový mikroskop* [online]. 2020 [cit. 2021-5-20]. Dostupné z: <http://afnet.upol.cz/kef/node/39>
- [16] *Mössbauerův spektrometr* [online]. 2020 [cit. 2021-5-20]. Dostupné z: <http://afnet.upol.cz/kef/node/42>
- [17] Souza, K. C.; A. Sousa; W. A. A. Macedo; ARDISSON J. D.; Sousa E.M.B.; *Mesoporous silica/magnetite nanocomposite synthesized by using a neutral surfactant*, *Nanotechnology*, 2008 19(18):185603
- [18] J. André-Filho; L. León-Félix; J. A. H. Coaquira; V. K. Garg; A. C. Oliveira; *Size dependence of the magnetic and hyperfine properties of nanostructured hematite (α - Fe_2O_3) powders prepared by the ball milling technique*
- [19] Štanclová A.; *Studium $Co_xFe_{3-x}O_4$ pomocí transmisní a emisní Mössbauerovy spektroskopie*, bakalářská práce, 2017, Katedra experimentální fyziky, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci
- [20] *Energy Dispersive X-Ray Microanalysis (EDX / EDS)* [online]. 2020 [cit. 2021-4-21]. Dostupné z: <https://www.andersonmaterials.com/edx-eds.html>

Seznam použitých symbolů a zkratek

a	mřížkový parametr a
BET	metoda určení specifické plochy povrchu
BSE	zpětně odražené elektrony (<i>back scattered electrons</i>)
c	mřížkový parametr c
CS	metoda spalováním (<i>combustion synthesis</i>)
δ	izomerní posun
Δ	kvadrupólové stěpení
EDS	elektronově disperzní spektrometr
PVDF	polyvinyliden difluorid
RT	měření při pokojové teplotě (<i>room temperature</i>)
S	specifická plocha povrchu
SCS	metoda spalováním z roztoku (<i>solution combustion synthesis</i>)
SE	sekundární elektrony
SEM	skenovací elektronový mikroskop
T_k	kritická teplota
T_{\max}	maximální teplota
TMS	transmisní Mössbauerova spektroskopie
x	dopace ($\frac{\text{počet atomů železa}}{\text{počet atomů železa} + \text{počet atomů zinku}}$)
XRD	prášková rentgenová difrakce