

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Miroslav Soroka

Příprava nanočástic CoCr_2O_4 metodou molekulárních prekurzorů

Preparation of CoCr_2O_4 nanoparticles by the molecular precursors method

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Daniel Nižňanský, Dr.

Konzultant: Mgr. Petr Brázda, Ph.D.

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie v přírodních vědách

Praha, 2014

Tato bakalářská práce byla podpořena Grantovou Agenturou České Republiky pod projektem č. P108/10/1250 a výzkumným záměrem MSM0021620857.

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne 29. května 2014

Miroslav Soroka

Chtěl bych poděkovat svému školiteli RNDr. Danielovi Nižňanskému, Dr. za to, že mi umožnil pracovat pod jeho vedením, za jeho ochotu, trpělivost a podporu po celou dobu studia. Všem členům jeho laboratoře děkuji za příjemné pracovní prostředí.

Z celého srdce děkuji Mgr. Petrovi Brázdovi, Ph.D., který pro mě nebyl jen konzultantem, ale také člověkem který mě dokázal vždy motivovat a správně nasměrovat. Děkuji mu za jeho podporu a edukativní přístup, pomoc při vyhodnocování výsledků a jazykovou korekci při psaní této práce.

Za měření na skenovacím elektronovém mikroskopu děkuji Ing. Petrovi Svorovi, Ph.D. Za pomoc při ICP-AES analýze a jeho ochotu děkuji RNDr. Janovi Rohovcovi, Ph.D. Ondrovi Bártovi děkuji za měření NMR spekter. Na závěr bych chtěl poděkovat rodičům za jejich podporu a za to, že mi umožnili studovat.

Název práce: Příprava nanočástic CoCr_2O_4 metodou molekulárních prekurzorů

Autor: Miroslav Soroka

Katedra: Katedra anorganické chemie, PřF UK, Praha

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Daniel Nižňanský, Dr.

Konzultant: Mgr. Petr Brázda, Ph.D.

e-mail vedoucího: niznansk@natur.cuni.cz

Abstrakt:

Tato práce se zabývá přípravou a charakterizací nanočástic oxidu kobaltnatochromitého v matrici oxidu křemičitého. Příprava nanokompozitu sestávala z přípravy molekulárního prekurzoru, který byl následně přeměněn pomocí sol-gel procesu na anorganicko-organický xerogel, jenž byl pyrolýzou zbaven své organické části a nakonec žihán při teplotách do 1300 °C. Molekulární prekurzor byl připraven reakcí dianhydridu kyseliny ethylendiamintetraoctové s (3-aminopropyl)trimetoxysilanem a následnou komplexací iontů Co^{2+} a Cr^{3+} a tedy ve své molekule obsahuje jak prekurzor pro nanočástice tak pro matrici oxidu křemičitého. Na systému s Fe^{3+} ionty byl studován vliv iontů na rychlost kondenzace gelu. Pro sledování komplexace pomocí Uv-Vis spektroskopie byl připraven speciálně modifikovaný molekulární prekurzor, který neobsahoval $-\text{Si}(\text{OR})_3$, čímž se předešlo problémům se vznikem gelu a nehomogenity v absorbovaném prostředí. Distribuce kobaltu a chromu v připraveném xerogelu byla studována EDS a ICP-AES. Prášková rentgenová difrakce ukázala, že během pyrolýzy došlo pouze k částečnému zreagování oxidů kobaltu a chromu, což způsobilo, že nanokompozit obsahoval kromě nanočástic CoCr_2O_4 s délkou koherentně difraktující domeny menší než 5 nm ještě krystality Cr_2O_3 s velikostí okolo 100 nm. Průběh reakce těchto dvou oxidů byl sledován pomocí práškové rentgenové difrakce. Následným žiháním na vyšší teploty docházelo k zabudování chromu do spinelové struktury, což se projevilo nárůstem mřížového parametru v teplotním rozsahu 500 °C až 1000 °C. Při vyšších teplotách byl již mřížový parametr konstantní. Čistý CoCr_2O_4 v matrici SiO_2 byl připraven žiháním při teplotě 1200 nebo 1300 °C. Proces krystalizace matrice oxidu křemičitého nastal při teplotě 1300 °C. Po odstranění matrice SiO_2 nebyla pozorována změna mřížového parametru. Rietveldova analýza difrakčních profilů naznačila, že krystality CoCr_2O_4 mají bimodální distribuci velikosti. Transmisní elektronová mikroskopie potvrdila

jak přítomnost velkých částic Cr_2O_3 , tak velmi malou velikost nanočástic CoCr_2O_4 v nanokompozitu po pyrolýze.

Klíčová slova: sol-gel, molekulární prekurzor, rtg. difrakce, chromity, elektronová mikroskopie

Title: Preparation of CoCr_2O_4 nanoparticles by the molecular precursors method

Author: Miroslav Soroka

Department: Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University of Prague

Supervisor: RNDr. Daniel Nižňanský, Dr.

Consultant: Mgr. Petr Brázda, Ph.D.

Supervisor's e-mail address: niznansk@natur.cuni.cz

Abstract:

This work is focused on preparation and characterization of cobalt chromite nanoparticles embedded in silica matrix. The preparation of nanocomposites is based on preparation of molecular precursor, which is transformed to inorganic-organic xerogel using sol-gel process and subsequently pyrolysed and annealed at temperatures up to 1300 °C. The molecular precursor was prepared by reaction of dianhydride of ethylenediaminetetraacetic acid with (3-aminopropyl)trimethoxysilane and by subsequent complexation of Co^{2+} and Cr^{3+} and therefore, it contains both the precursor for nanoparticles and silica matrix. The system with Fe^{3+} was used to study an influence of the cations on the rate of condensation of the gel. A specially modified molecular precursor was prepared for the investigations of the complexation using UV-Vis spectroscopy. This precursor does not contain $-\text{Si}(\text{OR})_3$ groups to avoid the problems with formation of the gel, which would cause the inhomogeneities in the absorbing medium. Cobalt and chromium distribution in the xerogel was studied by EDS and ICP-AES. The results of powder X-ray diffraction showed that the oxides of cobalt and chromium reacted only partially during the pyrolysis, which caused that nanocomposite contained except for the CoCr_2O_4 nanoparticles with a length of coherently diffracting domain shorter than 5 nm also the Cr_2O_3 crystallites with the size of about 100 nm. Course of the reaction of these oxides was followed by powder X-ray diffraction. The annealing at the high temperatures the incorporation of chromium oxide into the spinel structure of CoCr_2O_4 , which caused an increase of the lattice parameter in the temperature range from 500 °C to 1000 °C. At the higher temperatures the lattice parameter remained constant. The pure CoCr_2O_4 in the silica matrix was prepared by annealing at 1200 or 1300 °C. The process of crystallization of the silica matrix occurred at 1300 °C. The removal of the matrix did not cause any change of the lattice parameter. The Rietveld analysis of the diffraction profiles indicated a bimodal size

distribution of CoCr_2O_4 crystallites. Transmission electron microscopy confirmed a presence of the large particles of Cr_2O_3 as well as the nanoparticles of CoCr_2O_4 in the nanocomposite after the annealing.

Keywords: sol-gel, molecular precursor, X-ray diffraction, chromites, electron microscopy

Obsah

Abstrakt	3
Abstract	5
1. Úvod do problematiky a cíl práce.....	9
2. Teoretický úvod.....	12
2.1. Sol-gel proces	12
2.2. Spinelová struktura	13
2.3. Experimentální metody.....	14
2.3.1. Elektronová mikroskopie	14
2.3.2. Energo-disperzní spektroskopie (EDS).....	16
2.3.3. UV-Vis spektroskopie.....	17
2.3.4. Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES)	18
2.3.5. Rentgenová difrakce	18
2.3.6. Geometrický princip difrakce	19
2.3.7. Laueho difrakční podmínky	20
2.3.8. Ewaldova konstrukce	21
2.3.9. Braggův zákon	22
2.3.10. Difrakce na polykrystalickém vzorku	22
2.3.11. Difraktometry s Bragg-Brentanovou geometrií	23
2.3.12. Upřesňování krystalové struktury - Rietveldova metoda.....	24
2.3.13. Vliv mikroskopických deformací a velikostí krystalitů na profil píku	27
3. Experimentální část	29
3.1. Příprava $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	29
3.1.1. Příprava dianhydridu EDTA	29
3.1.2. Syntéza molekuly ligandu L_{SG}	30
3.1.3. Příprava gelu (sol-gel proces)	31
3.1.4. Pyrolýza vzorků	32
3.1.5. Žihání vzorků	32
3.1.6. Dodatek č. 1: Značení vzorků	32
3.1.7. Dodatek č. 2: Odstranění matrice oxidu křemičitého	33
3.1.8. Dodatek č. 3: Modifikace molekuly ligandu pro měření UV-Vis spekter	33
3.1.9. Dodatek č. 4: Seznam chemikálií.....	34
3.2. Charakterizační metody	35

3.2.1. UV-Vis spektroskopie.....	35
3.2.2. Nukleární magnetická rezonance	35
3.2.3. Skenovací elektronová mikroskopie	36
3.2.4. ICP-AES	36
3.2.5. Prášková rentgenová difrakce	36
3.2.6. Transmisní elektronová mikroskopie.....	37
4. Výsledky a diskuze	38
4.1. Komplexace s nestechiometrickým množstvím dusičnanu železitého.....	38
4.2. Kinetika komplexace Co^{2+} a Cr^{3+}	39
4.3. Prvková analýza gelů pomocí SEM/EDS.....	44
4.4. Prvková analýza gelu pomocí ICP-AES.....	48
4.5. Prášková rentgenová difrakce.....	49
4.5.1. Kvalitativní a kvantitativní fázová analýza.....	49
4.5.2. Rietveldova analýza	51
4.5.3. Vliv matrice oxidu křemičitého na oxid kobaltnato- chromitý.....	54
4.5.4. Závislost fázového složení vzorků na teplotě pyrolýzy	55
4.6. Transmisní elektronová mikroskopie	57
5. Závěr.....	60
Použitá literatura	62
Použité zkratky.....	65

1. Úvod do problematiky a cíl práce

Multiferoika jsou materiály, které vykazují koexistenci alespoň dvou feroických vlastností jako jsou spontánní elektrická polarizace (feroelektrina), spontánní magnetizace (feromagnetismus), spontánní deformace (feroelasticita) či ferotoroidní moment [1]. Vzhledem k možné aplikaci v zařízeních jako multibitové paměti nebo citlivé magnetometry je multiferoickým materiálům věnována značná pozornost. Vědecký zájem je spojen především se studiem multiferoismu a související magnetoelektrické vazby (magnetoelectric coupling). Magnetoelektrickou vazbou se popisuje vzájemné působení magnetického pole na elektrickou polarizaci a elektrického pole na magnetizaci. Lineární magnetoelektrická vazba byla experimentálně prokázána již v roce 1960 [1]. Intenzivní výzkum v oblasti multiferoik nastal po objevení spirálních magnetů (spiral magnets), které vykazují silnou magnetoelektrickou vazbu a jejichž feroelektricitu je indukovaná spirálovým uspořádáním spinů na dlouhou vzdálenost (long-range spiral conical-type spin ordering) [2].

Jedním z představitelů skupiny spirálních magnetů je oxid kobaltnato-chromitý (CoCr_2O_4 , „kobalt chromit“) krystalizující v kubické krystalografické soustavě se strukturou normálního spinelu. Jde o multiferoický materiál vykazující silnou magnetoelektrickou vazbu. Při laboratorní teplotě se nachází v paramagnetickém stavu, ochlazením pod teplotu $T_C = 93-94$ K přechází do ferrimagnetického stavu [3]. Při ferrimagnetickém přechodu dochází k snížení symetrie z centrované kubické struktury na necentrosymetrickou tetragonální strukturu [4]. Dalším snížením teploty pod teplotu $T_S = 24-27$ K dochází současně k feroelektrickému přechodu a konickému uspořádání spinů na dlouhou vzdálenost (long-range spiral conical-type spin ordering) [2],[3]. Při teplotě $T_L = 15$ K dojde k přechodu do blokování stavu (lock-in transition) [2],[3]. Při studiu termodynamických vlastností byli při teplotě 5-6 K v magnetickém poli o intenzitě 14 T pozorovány anomálie, které nasvědčují dalšímu fázovému přechodu, jenž je pravděpodobně spojen s ireverzibilním chováním magnetického systému [5]. Přechod mezi jednotlivými magnetickými fázemi je ovlivněn velikostí částic. Zmenšením velikosti částic na 4,5 nm došlo k snížení teploty ferrimagnetického přechodu, na teplotu $T_C = 75$ K. U částic s průměrnou velikostí 23,3 nm byl pod teplotou 24 K pozorován přechod ke konickému uspořádání spinů na dlouhou vzdálenost (long-range spiral conical-type spin ordering), jenž už u částic s velikostí 4,5 nm pozorován nebyl [6].

Oxid kobaltnato chromitý není jen materiálem zajímavým pro své fyzikální vlastnosti. Nanokrystalický CoCr_2O_4 byl použit jako katalyzátor při oxidaci toluenu [7]. Při katalytické

oxidaci organických chlorovaných znečišťujících látek vykazoval vyšší aktivitu a CO₂ selektivitu než tradičně používaný katalyzátor Al₂O₃/Cr₂O₃ [8]. CoCr₂O₄ byl zkoumán jako vhodný materiál pro katalytický filtr pevných částic pro dieselové motory [9]. Jako selektivní katalyzátor byl použit při redukci NO ve směsi s amoniakem na N₂O v nadbytku kyslíku [10]. Dále byl použit jako substrát pro přípravu kompozitní multivrstvy magnetitu Fe₃O₄ a La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ [11]. Použitím CoCr₂O₄ jako podkladové vrstvy (buffer layer) lze dosáhnout orientovaný růst vrstvy Fe₂O₃ [12]. Účinek nanokompozitního materiálu skládajícího se z anatasové matrice (TiO₂) obsahující nanočástice CoCr₂O₄ byl zkoumán při degradaci methylenové modři a methylované [13].

Jako objemový materiál (bulk) se CoCr₂O₄ připravuje přímou reakcí v pevné fázi žháním směsi Co₃O₄ a Cr₂O₃ při teplotě 1400 °C [14]. Rychlost těchto reakcí je řízena především difuzí cizích iontů v jednotlivých reaktantech. Proto se při reakci v pevné fázi klade důraz na maximalizaci povrchu reaktantů a na dosažení vysokého stavu homogenity výchozí reakční směsi. Jako nanokrystalický materiál byl CoCr₂O₄ připraven již celou řadou chemických postupů: termální dekompozicí metalo-organických polymerů [15], sol-gel procesem [16], hydrotermální metodou [17],[18], sonochemickým procesem [19], koprecipitační metodou [20] nebo citrátovou metodou [13], [21].

Právě citrátovou metodou byl připraven výše uvedený nanokompozit CoCr₂O₄/TiO₂. Jako další matrice pro přípravu nanokompozitu byl použit oxid chromitý [22] a oxid křemičitý [23]. V případě CoCr₂O₄/Cr₂O₃ se autoři zabývali studiem magnetických vlastností tohoto systému. Práce [24] o CoCr₂O₄/SiO₂ se zabývá porovnáním magnetických vlastností u vzorků připravených citrátovou metodou a metodou sol-gel. Informace, kterou práce poskytuje o přípravě nanokompozitu CoCr₂O₄/SiO₂ je, že byl připraven sol-gel procesem, jenž byl použit k přípravě NiFe₂O₄/SiO₂ a CoFe₂O₄/SiO₂ [24]. Jako výchozí látka pro matrici SiO₂ byl použit tetraethoxysilan (TEOS) a prekurzorem pro nanočástice byly příslušné dusičnany. Monofázový nanokompozit CoCr₂O₄/SiO₂ byl připraven žháním při teplotě 1100 °C.

Pro zabezpečení homogenní distribuce částic CoCr₂O₄ v matrici SiO₂ byl navrhnout postup, při kterém je zabezpečena koordinační vazba mezi prekurzorem pro matrici SiO₂ a prekurzorem nanočástic. Tato vazba je zabezpečena použitím molekulárního prekurzoru, jenž je derivátem kyseliny ethylendiamintetraoctové, který obsahuje dvě kovalentně vázané -Si(OR)₃ skupiny a zároveň, jakožto derivát EDTA, je schopný komplexovat kationty. Tento postup byl použit pro přípravu epsilon fáze oxidu železitého v matrici SiO₂ [25]. Ligandy podobné tomu použitému v práci [25] byly využity k imobilizaci luminiscenčních lanthanoidů v SiO₂ matrici [26].

Cílem této práce je příprava nanokompozitu $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ pomocí molekulárního prekurzoru. Příprava tohoto nanokompozitu pomocí této metody zatím nebyla publikována. Naším cílem bylo zjistit, zda je pomocí metody molekulárního prekurzoru možné připravit $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ a zda použití tohoto postupu přinese zvýšení homogenity nanokompozitu jak po stránce distribuce velikosti částic, tak distribuce částic v matici SiO_2 .

2. Teoretický úvod

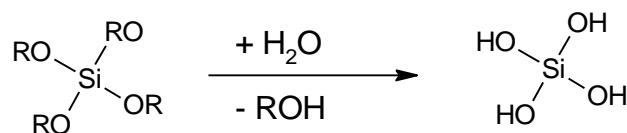
Tato kapitola poskytuje základní informace o přípravě amorfního oxidu křemičitého pomocí metody sol-gel a o strukturním typu spinelu. Kapitola dále obsahuje teoretické principy použitých experimentálních technik. Zvláštní pozornost je věnována principu rentgenové difrakce, jakožto hlavní charakterizační metodě použité k analýze připravených materiálů.

2.1. Sol-gel proces

Sol-gel proces je souborem chemických reakcí, jež zabezpečují plynulý přechod reakční směsi z kapalně fáze do pevné fáze bez ostrého fázového přechodu. To umožňuje oproti tradiční keramické metodě dosáhnout vysoký stupeň homogenity při použití nižší teploty.

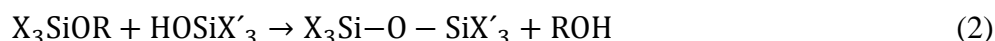
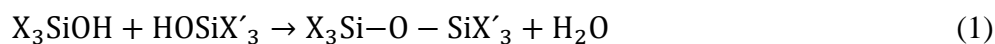
Jako prekurzor pro přípravu amorfního SiO₂ se nejčastěji používá tetramethoxysilan (TMOS) a tetraethoxysilan (TEOS). Rozdíl mezi nimi je v rychlosti jejich hydrolyzy. Ta je ovlivněna především sterickým efektem alkoksidových skupin. Z toho důvodu TEOS hydrolyzuje pomaleji. Reakční směs dále obsahuje vodu, katalyzátor a rozpouštědlo. Rozpouštědlo se přidává z důvodu hydrofobního charakteru TEOS-u (TMOS-u). Nejčastějším rozpouštědlem jsou alkylalkoholy. Do reakční směsi se ještě mohou přidávat látky zabezpečující kontrolované sušení (drying control chemical aditive DCCA) jako například formamid či karboxylové kyseliny.

Bezprostředně po smísení reaktantů dochází k hydrolyze (Obrázek 1), jež může být katalyzována kyselé nebo bazicky.



Obrázek 1. Hydrolyza alkoksidu křemíku.

Dalším krokem je proces kondenzace, kdy dochází ke vzniku Si-O-Si vazeb. Existují dva způsoby kondenzace: tzv. vodní (1) a alkoholová kondenzace (2). V důsledku kondenzace dochází ke vzniku koloidních částic v reakční směsi a původní roztok se mění na „sol“ což je suspenze koloidních částic [27].

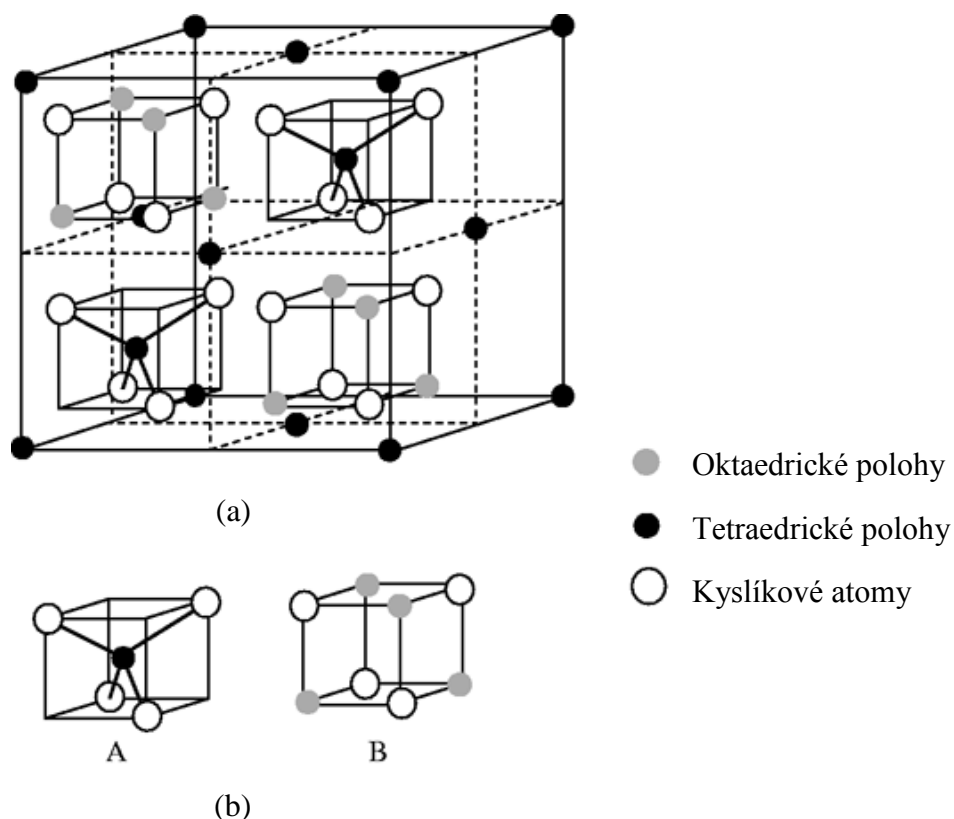


Vlivem pokračující kondenzace dochází k postupnému zvyšování viskozity reakční směsi, až nakonec dojde k vytvoření pevné fáze neboli gelu. V důsledku další kondenzace dochází k smršťování (synerezi) gelu. Zvyšováním počtu Si-O-Si vazeb vzrůstá jeho pevnost a klesá porozita. Tento proces se nazývá stárnutí gelu (ageing).

Následným krokem je sušení připraveného gelu. V důsledku odpařování kapaliny uzavřené v pórech gelu vzniká kapilární tlak, jehož důsledkem dojde k dalšímu smrštění gelu. Takto sušený gel se nazývá xerogel. Další možností je sušení za nadkritické teploty a tlaku. Takovýmto postupem se získá materiál s velkým povrchem a nízkou hustotou díky absenci rozhraní kapalina-pára a tedy i kapilárního tlaku. V případě potřeby kompaktního materiálu je posledním krokem žíhání vysušeného xerogelu [28].

2.2. Spinelová struktura

Strukturní typ je pojmenován podle minerálu spinel, $MgAl_2O_4$. Základní kubická buňka je popsána prostorovou grupou $Fd\bar{3}m$ a je složena z 32 atomů kyslíku v nejtěsnějším kubickém uspořádání. Ionty kovů obsazují tetraedrické polohy a polohy oktaedrické v poměru 1:2 (Obrázek 2). Podle obsazení jednotlivých poloh dvojmocnými a trojmocnými ionty rozlišujeme tzv. normální a inverzní spinel. U normálního spinelu obecného vzorce $(A^{2+})[B_2^{3+}]O_4$ se dvojmocné ionty nacházejí v tetraedrických polohách a ionty trojmocné v oktaedrických polohách. V případě inverzního spinelu polovina kationtů B^{3+} obsazuje tetraedrické polohy. Oktaedrické polohy jsou obsazeny ionty A^{2+} a B^{3+} a obecný vzorec proto nabývá tvaru $(B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$. Příkladem inverzního spinelu je Fe_3O_4 . Obsazení oktaedrických poloh v inverzním spinelu může být náhodné ($CoFe_2O_4$) [29] nebo uspořádané ($MgFe_2O_4$) [30]. Takovéto uspořádání kationtů vede ke snížení symetrie základní buňky [31]. Distribuce kationtů je ovlivněna jejich elektronovou konfigurací, relativní velikostí kationtů, elektrostatickým příspěvkem k mřížkové energii, vlivem krystalového pole nebo teplotou [32].



Obrázek 2. a) Základní buňka spinelové struktury rozdělená na podstruktury typu A a B, b) tetraedrické podstruktury (A) a oktaedrické podstruktury (B) [33].

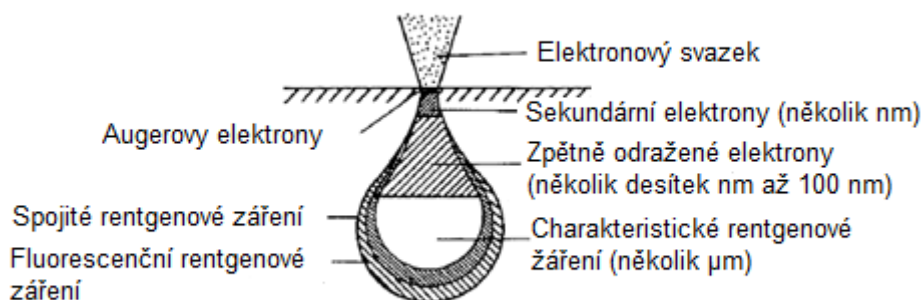
2.3. Experimentální metody

2.3.1. Elektronová mikroskopie

U elektronové mikroskopie rozlišujeme dvě základní techniky, na odraz (skenovací elektronová mikroskopie SEM) a na průchod (transmisní elektronová mikroskopie TEM). Základní komponentou mikroskopu je elektronové dělo, které generuje elektrony a uděluje jim určitou hodnotu kinetické energie, která je úměrná urychlovacímu napětí. Elektrony jsou katodou generovány buď termoemisně, nebo pomocí elektrického pole (tzv. studená katoda). Emitovaný elektronový svazek je následně fokusován pomocí soustavy elektromagnetických čoček.

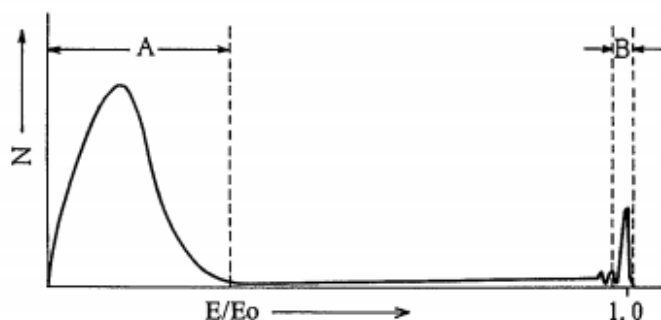
Při dopadu a průchodu elektronového svazku vzorkem dochází k (pružnému a nepružnému) rozptylu elektronů. V důsledku této interakce se vzorkem dojde k zeslabení energie a intenzity svazku. V interakčním objemu dochází ke vzniku zpětně odražených elektronů, sekundárních elektronů, Augerových elektronů a charakteristického rentgenového

záření (Obrázek 3), které je možno využít k prvkové analýze vzorků pomocí energo-disperzní spektroskopie (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) nebo vlnově-disperzní spektroskopie (wavelength-dispersive X-ray spectroscopy, WDS). Na velikost interakčního objemu a tedy i na množství generovaných elektronů má vliv mnoho faktorů: napětí a velikost fokusovaného svazku, úhel dopadu svazku na povrch vzorku a hustota a chemické složení vzorku. Absorpce elektronů ve vzorku roste s protonovým číslem atomů ve vzorku obsažených. Větší absorpce má za následek zmenšení interakčního objemu. Velikostí oblastí generujících elektrony či fotony je dáno prostorové rozlišení jednotlivých technik měření. U transmisního elektronového mikroskopu je z důvodu malé tloušťky vzorku interakční objem roven objemu, jenž byl prozářen elektronovým svazkem, zatímco u skenovací elektronové mikroskopie tvoří interakční objem charakteristickou interakční hrušku.



Obrázek 3. Interakční objem vytvořený elektronovým svazkem [34].

Obraz u skenovacího elektronového mikroskopu je vytvářen fokusovaným svazkem elektronů, který rastruje (z toho odvozen ekvivalentní název rastrovací elektronová mikroskopie) po analyzovaném vzorku. K pozorování morfologie vzorku se nejčastěji využívají sekundární elektrony. Distribuce energií elektronů po interakci se vzorkem je zobrazena na Obrázek 4. Při analýze nevodivých vzorků dochází k nabíjení jejich povrchů a následnému vychylování svazku. Tento jev je možno částečně eliminovat prací v nízkém vakuu. Molekuly plynu v okolí vzorku jsou ionizované interakcí s elektronovým paprskem. Tyto ionty pak neutralizují elektrostatický náboj na povrchu vzorku. Práce v nízkovakuovém režimu má za následek snížení kvality obrazu, což je způsobeno právě interakcí odraženého svazku s molekulami plynu uvnitř pracovní komory. Druhou možností jak zlepšit odvod náboje z povrchu vzorku je nanesení tenké vrstvy kovu (Au, Pt), nebo uhlíku.



Obrázek 4. Energetická distribuce sekundárních elektronů (A) a zpětně odražených elektronů (B), N je počet emitovaných elektronů a E/E_0 je poměr energie emitovaných elektronů vůči energii budícího elektronového svazku [34].

Při transmisní elektronové mikroskopii rozlišujeme zobrazovací režim a režim elektronové difrakce. Výsledný obraz je možno pozorovat na fluorescenčním stínítku, nebo jej snímat pomocí CCD (charge coupled device) kamery s předřazeným scintilátorem. Přímý obraz lze v transmisním elektronovém mikroskopu získat z prošlého primárního svazku (zobrazení ve světlém poli, bright field, BF) nebo z prošlého difraktovaného svazku (zobrazení v tmavém poli, dark field, DF). Vysokorozlišovací mód je založen na interakci přímého a difraktovaných svazků. Difrakční obraz se nejčastěji získává pomocí difrakce na vybrané části vzorku (selected area electron diffraction, SAED).

2.3.2. Energo-disperzní spektroskopie (EDS)

Energo-disperzní spektroskopie je založena na analýze charakteristického rentgenového záření, které je generované interakcí elektronového svazku se vzorkem. Je to metoda určená ke kvantitativní a kvalitativní analýze prvkového složení vzorků. EDS umožňuje analyzovat prvky s protonovým číslem větším než 4, tedy od boru dále. Nevýhodou EDS je relativně malá energetická rozlišovací schopnost, což vede k překryvu energetických čar některých prvků a tedy k nemožnosti jejich rozlišení (Tabulka 1). V případě překryvu energií dvou prvků, nebo stopové analýze, je lepší použít WDS (vlnově-disperzní spektroskopie), která má lepší energiové rozlišení. Vyšší rozlišení je dosaženo pomocí difrakce emitovaného záření na monokrystalu.

Tabulka 1. Příklad překryvu energií charakteristického rentgenového záření.

Ti- K_{β} (4,931 KeV) / V K_{α} (4,952 keV)
Na K_{α} (1,041KeV) / Zn L_{α} (1,009 keV)

Jak je patrné z tabulky 1., k překryvu energií může docházet u atomů s blízkým atomovým číslem, kdy dochází k překryvu K_{α} čáry jednoho atomu a K_{β} druhého atomu. K překryvu může také docházet v případě analýzy prvků s rozdílným atomovým číslem, kdy se překrývá K čára lehčího atomu s L čarou těžšího atomu. Pro kvantitativní EDS analýzu musejí být splněny zejména tyto podmínky:

- Kolmý dopad svazku na vzorek.
- Analyzovaná plocha musí být rovná.

2.3.3. UV-Vis spektroskopie

UV-Vis spektroskopie je založená na absorpci záření látek v ultrafialové oblasti a v oblasti viditelného záření. Spektrofotometrie ve viditelné oblasti, tedy v rozsahu vlnových délek 350 nm až 750 nm, se někdy nazývá kolorimetrie a jedná se o jednu z nejstarších fyzikálně chemických metod vůbec.

Pohlcením kvanta elektromagnetického záření z ultrafialové nebo viditelné oblasti dochází k excitaci molekuly, která pak různými deexcitačními procesy přechází do základního stavu. Doba života těchto excitovaných stavů se pohybuje řádově v 10^{-9} s. Rozdíl mezi energií základního stavu E_0 a excitovaného E_1 je roven absorbovanému kvantu záření. Absorpce monochromatického záření je vyjádřena Lambert-Beerovým zákonem

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (3)$$

kde I_0 a I je intenzita budícího a prošlého záření, ε je molární absorpční koeficient, l délka absorbujícího prostředí a c koncentrace.

2.3.4. Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES)

Atomová emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem je metodou určenou ke kvantitativní a kvalitativní prvkové analýze. Jde o druh emisní spektroskopie, která je založena na spontánní emisi fotonů z excitovaných atomů a iontů. K excitaci se využívá indukčního plazmatu o teplotě 6000 až 10000 K. Podmínkou analýzy pevných vzorků je jejich převedení do roztoku, nebo plynné fáze. Kapalné vzorky jsou ve zmlžovači převedeny na aerosol, který je následně proudem argonu zaveden do plazmového hořáku. Dodáním energie (vlivem vysoké teploty) dojde k rychlému odpaření rozpouštědla a zkoumaná látka je převedena do excitovaného atomárního stavu, který je metastabilní. Následnou relaxací do stavu o nižší energii dojde k emisi polychromatického nespojitého spektra elektromagnetického záření. Výsledné spektrum je složené z atomových a iontových čar prvků. Spektrum je v optické části přístroje za použití disperzních prvků rozloženo na monochromatické paprsky. V současnosti se v přístrojích nejčastěji využívá Escheleho monochromátor, který kombinuje optický hranol a mřížku. K detekci se dnes nejčastěji používají detektory s diodovým polem (diode-array), které umožňují proměření celého spektra najednou. Rozlišení detektoru je dáno počtem diod v detektoru.

Jelikož není teplota v celém objemu plazmového kužele konstantní, je také intenzita záření emitovaného v různých místech plamene rozdílná. Podle způsobu měření spekter se dnešní přístroje dělí na radiální, axiální a duální spektrometry. Výhodou axiálního uspořádání je o jeden řád vyšší citlivost oproti radiálnímu uspořádání. Nevýhodou je vyšší citlivost vůči interferenčním jevům [35].

2.3.5. Rentgenová difrakce

Dopadá-li rentgenové záření na krystal, dochází k rozptylu tohoto záření na rozptylových centrech, za které lze v prvním přiblížení považovat atomy, a k následné interferenci tohoto záření. Periodické uspořádání atomů v krystalu má za následek vznik maxim difraktovaného záření. K vysvětlení difrakce se používá kinematická teorie vypracovaná Lauem a dynamická teorie, která byla vypracována Darwinem a Ewaldem.

Kinematická teorie předpokládá, že krystal je tvořen z ideálně nedokonalých bloků o velikosti menší než 1 mm. Z toho důvodu lze předpokládat, že záření je v krystalu difraktované pouze jednou. Dále tato teorie předpokládá, že záření není v krystalu

absorbováno. V dynamické teorii se uvažuje vícenásobná difrakce a interakce dopadajícího a difraktovaného záření. Dynamická teorie je vhodná pro popis difrakce na velkých ideálních krystalech.

Rentgenová difrakce poskytuje informace jednak o krystalové struktuře a také o orientaci krystalu vzhledem k dopadajícímu záření. Je tedy možné tuto metodu využít k vyřešení a upřesnění krystalové struktury a zkoumání přednostní orientace krystalů. Pomocí profilové analýzy difraktogramů polykrystalických (práškových) materiálů lze získat informace o velikosti krystalitů a mikrodeformacích jejich krystalové mříže. Další významnou aplikací rentgenové difrakce je kvantitativní a kvalitativní fázová analýza.

2.3.6. Geometrický princip difrakce

Výsledky difrakčních experimentů je vhodné interpretovat pomocí reciprokého prostoru. Každý bod reciprokého prostoru je možné popsat pomocí vektoru:

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (4)$$

kde \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* jsou základní translační vektory reciproké mříže a h , k , l jsou Millerovy indexy. Vektory reciproké mříže je možné definovat pomocí vektorů přímé mříže, kde vektor \mathbf{a}^* je definován:

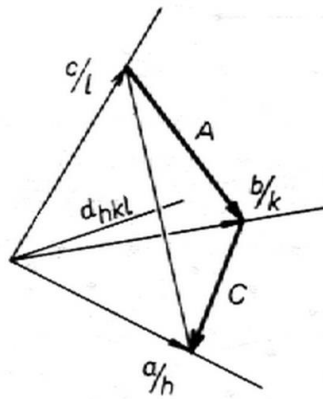
$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad (5)$$

Analogické vztahy platí pro \mathbf{b}^* a \mathbf{c}^* .

Reciproká mříž se konstruuje tak, že ze společného počátku přímé a reciproké mříže jsou vedené normály ke každé osnově rovin (hkl). V reciprokém prostoru odpovídá osnově rovin (hkl) mřížový bod umístěný na normále ve vzdálenosti $1/d_{hkl}$, přičemž d_{hkl} je mezivířinná vzdálenost v přímém prostoru.

Vektor reciproké mříže \mathbf{G}_{hkl} je kolmý k rovině hkl , když je kolmý ke dvěma nerovnoběžným přímkám dané roviny. Rovina hkl vytíná na osách přímé mříže úseky a/h , b/k , c/l (Obrázek 5). Pro vektor $\mathbf{C} = \mathbf{a}/h - \mathbf{b}/k$, který leží v rovině hkl , platí, že skalární součin \mathbf{G}_{hkl} a \mathbf{C} je roven nule. Analogicky lze toto dokázat pro vektor \mathbf{A} .

$$\mathbf{C} \cdot \mathbf{G}_{hkl} = \left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{b}}{k}\right) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = 0 \quad (6)$$



Obrázek 5. Průsečíky roviny hkl s osami přímé mříže [36].

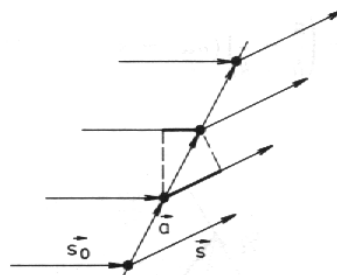
Vzdálenost roviny hkl od počátku, jež je zároveň mezirovinnou vzdáleností v osnově rovin (hkl), lze vyjádřit skalárním součinem jednotkového vektoru ve směru normály k rovině hkl a jiného libovolného vektoru který vede z počátku a končí v rovině hkl a tedy můžeme psát:

$$d_{hkl} = \frac{\mathbf{G}_{hkl}}{|\mathbf{G}_{hkl}|} \cdot \frac{\mathbf{a}}{h} = \frac{ha^* + kb^* + lc^*}{|\mathbf{G}_{hkl}|} \cdot \frac{\mathbf{a}}{h} = \frac{1}{|\mathbf{G}_{hkl}|} \quad (7)$$

2.3.7. Laueho difrakční podmínky

Při elastickém rozptylu monochromatického záření o vlnové délce λ na řadě atomů s periodou \mathbf{a} musí být dráhový rozdíl paprsků rovný celočíselnému násobku vlnové délky, aby mohlo dojít k pozitivní interferenci rozptýleného záření (Obrázek 6). Matematicky lze tuto podmínku zapsat následující rovnicí, kde \mathbf{s}_0 a \mathbf{s} jsou jednotkové vektory ve směru dopadajícího a difraktovaného svazku:

$$\mathbf{a}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h\lambda \quad (8)$$



Obrázek 6. Rozptyl na řadě atomů [36].

V třech rozměrech musí být splněny podmínky:

$$\mathbf{a}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h\lambda \quad (9)$$

$$\mathbf{b}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = k\lambda \quad (10)$$

$$\mathbf{c}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = l\lambda \quad (11)$$

2.3.8. Ewaldova konstrukce

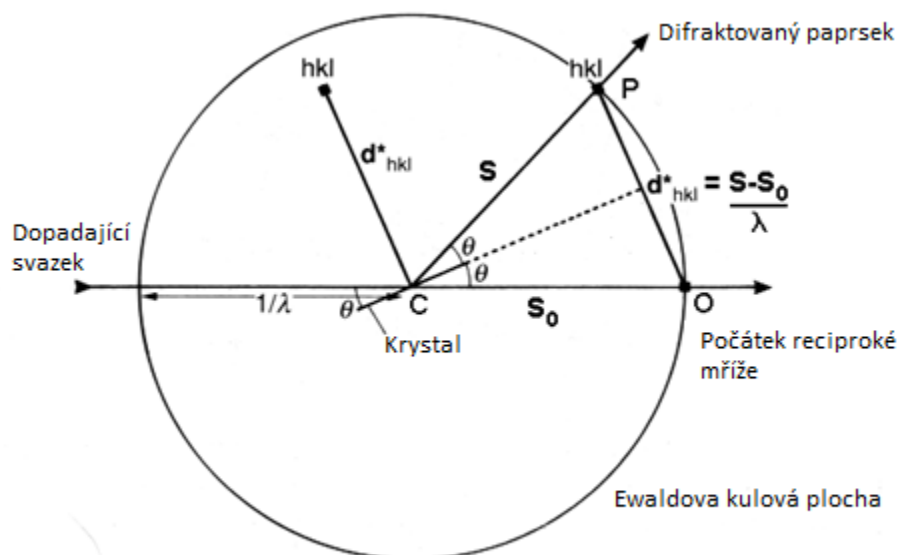
Ewaldova konstrukce je grafickým vyjádřením Laueho difrakčních podmínek v recipročním prostoru (Obrázek 7). Jde o kulovou plochu s poloměrem $1/\lambda$ s krystalem umístěným ve středu kulové plochy (bod C). Počátek reciproké mříže krystalu je umístěný v bodě O. Laueho difrakční podmínky jsou splněny v případě, že Ewaldova kulová plocha prochází některým bodem reciproké mříže.

Veličina definovaná v recipročním prostoru $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda$ se nazývá difrakční vektor a při splnění Laueho difrakčních podmínek určuje tento vektor směr difraktovaných paprsků \mathbf{s} . Difrakční vektor je definován vztahem:

$$\frac{(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)}{\lambda} = p\mathbf{a}^* + q\mathbf{b}^* + r\mathbf{c}^* \quad (12)$$

Při splnění Laueho difrakčních podmínek však platí, že $p=h$, $q=k$, $r=l$ a tedy platí, že Laueho difrakční podmínky jsou splněny, když je difrakční vektor totožný s vektorem reciproké mříže.

$$\frac{(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)}{\lambda} = \mathbf{G}_{hkl} \quad (13)$$



Obrázek 7. Ewaldova konstrukce [36].

2.3.9. Braggův zákon

V případě splnění Laueho difrakčních podmínek svírá primární a difraktovaný svazek s osnovami rovin (hkl) úhel θ (Obrázek 7), který se nazývá Braggův úhel a jeho dvojnásobek difrakční úhel. Z obrázku 7 můžeme pro Braggův úhel odvodit vztah:

$$\sin \theta = \frac{|\mathbf{G}_{hkl}|/2}{1/\lambda} \quad (14)$$

Po dosazení $|\mathbf{G}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$ dostáváme Braggův zákon:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (15)$$

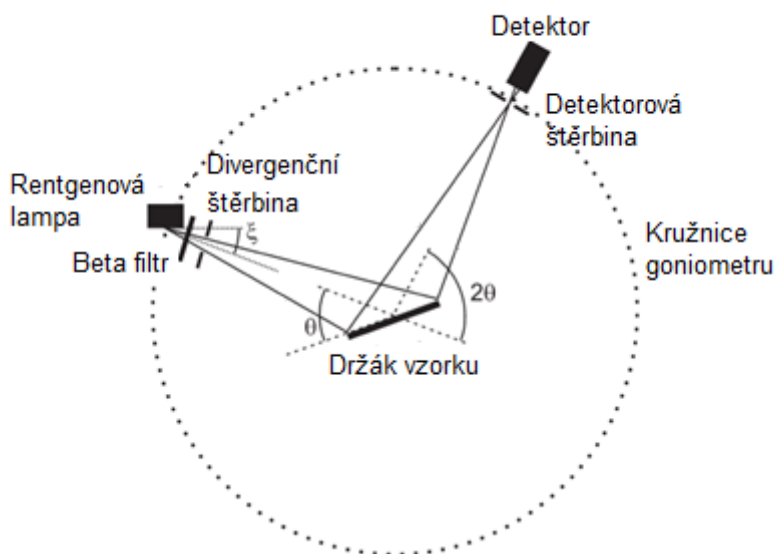
2.3.10. Difrakce na polykrystalickém vzorku

Obecně lze na polykrystalický vzorek v ideálním případě nahlížet jako na soubor nekonečně velkého počtu náhodně orientovaných monokrystalitů. Reciproká mříž pro polykrystalický vzorek je tvořená soustřednými kulovými plochami, jejichž vznik můžeme vysvětlit rotací monokrystalu a tedy i jeho reciproké mříže kolem počátku. Průsečíkem těchto kulových ploch s Ewaldovou kulovou plochou jsou kružnice, které vymezují difrakční kužele

pro jednotlivé soustavy ekvivalentních rovin. K studiu práškových vzorků se v dnešní době nejčastěji využívají difraktometry s Bragg-Brentanovou geometrií.

2.3.11. Difraktometry s Bragg-Brentanovou geometrií

Difraktometry s Bragg-Brentanovým uspořádání využívají rozbíhavý (divergentní) rentgenový svazek. Jde o fokusační techniku. Rentgenová lampa, vzorek a detektor leží na fokusační kružnici, jejíž poloměr se s difrakčním úhlem mění. Divergentní svazek dopadá na vzorek umístěný ve středu goniometru, difraktované paprsky jsou fokusovány na plochu detektoru (Obrázek 8). Fokusace je dosaženo díky tomu, že vrcholové úhly, které vytínají stejný úsek kružnice (ozářenou plochu vzorku) jsou shodné. Divergenci primárního svazku a velikost ozářené plochy vzorku lze ovlivňovat použitím divergenční štěrbiny. Použitím polohově citlivého detektoru, který současně umožňuje snímat nejen úhel, v němž je fokusace splněna nejlépe, ale i různě velký přilehlý interval, se výrazně vylepšuje statistika pulzů, To umožňuje zkrátit dobu expozice, ale do dat to zanáší příspěvky z oblasti, kde není podmínka fokusace splněna. Existují dvě technická řešení difraktometru s tímto uspořádáním. Prvním je difraktometr θ - 2θ , kdy se vzorek naklání kolem osy goniometru o úhel θ a detektor o úhel 2θ , rentgenová lampa se nepohybuje. Druhým řešením je difraktometr θ - θ , který má stacionární vzorek. Zdroj rentgenového záření i detektor se protiběžně posouvají o úhel θ .



Obrázek 8. Uspořádání při Bragg-Brentanově geometrii [37].

Výsledná data (polohy a intenzity difrakčních maxim a jejich profily) jsou ovlivněna řadou faktorů. Axiální divergence způsobuje charakteristickou nesouměrnost profilů difrakčních maxim a jejich systematický posun tím, že se rentgenové paprsky nešíří jen v rovině kolmé k ose goniometru. Tento efekt lze částečně eliminovat pomocí Sollerovy clony. Transparentnost vzorku způsobuje, že nedochází k difrakci krystalitů, které jsou jen na povrchu vzorku, ale také částic, které leží pod ním, což způsobuje posun poloh difrakčních maxim. Dalším faktorem ovlivňujícím polohy maxim je vysunutí vzorku z nulové výšky. Nesprávně seřízený difraktometr, když detektor při $0^\circ \theta$ neleží na přímce procházející středem goniometru a zdrojem záření, vede ke konstantnímu posunu všech difrakčních maxim. Z důvodu zajištění kvality dat, je vhodné použití vnitřního standardu, tedy měření analyzované látky spolu se standardem, nebo alespoň kalibrace přístroje pomocí vnějšího standardu. Jako standard se nejčastěji používá LaB_6 nebo Si.

2.3.12. Upřesňování krystalové struktury - Rietveldova metoda

Rietveldova metoda je způsob upřesňování krystalové struktury v recipročním prostoru. Při Rietveldově metodě je difrakční záznam analyzován jako celek. Experimentální data jsou proložena pomocí analytické funkce. K upřesnění se využívá metody nejmenších čtverců, jež umožňuje minimalizaci rozdílu mezi naměřenými daty a napočítaným

(teoretickým) difrakčním záznamem. Z matematického hlediska jde tedy o minimalizaci funkce:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i [y_i - y_{i,c}(\boldsymbol{\alpha})]^2 \quad (16)$$

Kde w_i je váha (obvykle uvažována jako $1/\sigma_i^2$, kde σ_i je rozptyl y_i), y_i je intenzita v i -tém bodě záznamu, $y_{i,c}$ je spočtená intenzita pro bod i , $\boldsymbol{\alpha}$ je vektor proměnných, které jsou upřesňovány. Intenzitu $y_{i,c}$ lze spočítat podle vztahu:

$$y_{i,c} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_h I_{h,\phi} \Omega(T_i - T_{h,\phi}) + b_i \quad (17)$$

kde S_{ϕ} je škálovací faktor fáze ϕ , $I_{h,\phi}$ je integrální intenzita Braggovské difrakce h fáze ϕ , funkce Ω popisuje tvar profilu difrakčního maxima, T je úhlová proměnná (obvykle difrakční úhel 2θ) a b_i je intenzita pozadí v i -tém bodě.

Experimentem získaný profil (h) difrakční linie je dán konvolucí instrumentálního (g) a fyzikálního profilu (f):

$$h = f \otimes g \quad (18)$$

Instrumentální funkci je možné určit buď experimentálně měřením vzorku (standardu), jenž má nulové nebo zanedbatelné vlastní rozšíření difrakčních linií. Pozorované rozšíření je pak prohlášeno za instrumentální. Druhým způsobem, za předpokladu existence dostatečně přesného modelu, je spočtení instrumentální funkce, jež je pak zahrnuta do analytické funkce použité k proložení experimentálních dat.

K charakterizaci instrumentálního rozšíření difrakčních linií lze využít vztah, jenž byl původně odvozen pro neutronovou difrakci. Cagliotiho vztah vyjadřuje úhlovou závislost šířky v polovině výšky píku (FWHM) parametry U , V , W .

$$\text{FWHM}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (19)$$

Instrumentální rozšíření lze také charakterizovat pomocí profilové funkce určené pro jednotlivé difrakční úhly standardu. Profilová funkce je pak nejčastěji konvolucí Gaussova FWHM_G^g a Lorenzova (Cauchyho) FWHM_L^g příspěvku. Mezi těmito body je instrumentální rozšíření určeno lineární interpolací. Experimentální profil je následnou dekonvolucí očištěn od instrumentálního rozšíření podle následujících vztahů:

$$(\text{FWHM}_G^f)^2 = (\text{FWHM}_G^h)^2 - (\text{FWHM}_G^g)^2 \quad (20)$$

$$\text{FWHM}_L^f = \text{FWHM}_L^h - \text{FWHM}_L^g \quad (21)$$

Horní indexy f , g , h označují fyzikální, instrumentální a experimentální rozšíření difrakčních maxim. Analogické vztahy platí také pro integrální šířky β_G a β_L (viz kapitola 2.3.13).

Jak bylo uvedeno výše, profilová funkce Ω zahrnuje efekty způsobené jak vzorkem (fyzikální) tak přístrojem (instrumentální). Pozorovaný profil lze aproximovat analytickou funkcí (např.: Gaussova, Lorenzova (Cauchyho), Voightova funkce). Skutečný tvar difrakčních píků je v případě rentgenové práškové difrakce většinou dán konvolucí Gaussovy (22) a Lorenzovy funkce (23). Z tohoto důvodu je vhodné profil difrakčního píku popsat pseudo-Voightovou funkcí, jež je lineární kombinací Gaussovy a Lorenzovy funkce (24).

$$G(x) = \frac{2}{\text{FWHM}} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{\text{FWHM}^2} x^2\right) \quad (22)$$

$$L(x) = \frac{2}{\pi \text{FWHM}} \frac{1}{1 + 4x^2/\text{FWHM}^2} \quad (23)$$

$$pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (24)$$

K posouzení shody mezi naměřeným a vypočteným difrakčním záznamem lze použít vážený R-faktor R_{wp} (25), jenž v čitateli obsahuje konečnou hodnotu minimalizované funkce.

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i |y_i(\text{obs.}) - y_i(\text{calc.})|^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (25)$$

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{n-p}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (26)$$

Faktor R_{exp} (26) je tzv. očekávaný vážený R-faktor, kde n je celkový počet bodů difrakčního záznamu použitého k upřesnění a p je počet upřesňovaných parametrů. Poměr mezi R_{wp} a R_{exp} je definován jako redukovaný χ^2 faktor.

$$\chi_v^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (27)$$

2.3.13. Vliv mikroskopických deformací a velikostí krystalitů na profil píku

Rozšíření difrakčního profilu je možné kvantitativně charakterizovat pomocí jeho integrální šířky β_{hkl} (28), jež je definována jako plocha pod difrakčním profilem dělená jeho maximální intenzitou.

$$\beta_{hkl}(s) = \int_{x_1}^{x_2} I(s) ds / I_{max} \quad (28)$$

Kde $\int_{x_1}^{x_2} I(s) ds$ je integrální intenzita a I_{max} maximální intenzita. Vztah mezi FWHM a integrální šířkou pro Gaussovu (29) a Lorenzovou (30) funkci je definován následovně

$$\beta_G = \frac{FWHM}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \quad (29)$$

$$\beta_L = \frac{\pi FWHM}{2} \quad (30)$$

Vlastní fyzikální rozšíření píku sestává z velikostní a deformační komponenty. Velikostní komponenta je na velikosti difrakčního vektoru nezávislá. U polykrystalických látek k velikostnímu rozšíření přispívají malé velikosti částic, mikro dvojčata, vrstevnaté chyby a ostré dislokační stěny. Za předpokladu, že se na rozšíření difrakčního profilu nepodílejí žádné jiné vlivy je integrální šířka difrakční linie krystalitů o lineárním rozměru D ve směru normály k difrakčujícím rovinám dána Scherrerovou rovnicí (31)

$$\beta_{hkl}(2\theta) = \frac{\lambda}{D_{hkl} \cos \theta} \quad (31)$$

Deformační komponenta je důsledkem strukturních poruch a nehomogenních deformací, které způsobují to, že mezirovinné vzdálenosti nejsou v celém objemu krystalu konstantní. Tento rozptyl v mezirovinných vzdálenostech se projeví rozšířením profilu difrakčního píku. Deformační komponenta je závislá na difrakčním vektoru. Rozšíření způsobené mikrodeformacemi lze definovat vztahem:

$$\beta_{hkl}(2\theta) = 4e \tan \theta \quad (32)$$

Nejsnazším způsobem jak oddělit rozšíření způsobené vlivem velikosti částic a mikrodeformací je využití předpokladu, jenž plyne z experimentálních zkušeností, že fyzikální rozšíření Gaussova typu je způsobené vlivem mikrodeformací a Lorenzova rozšíření mají na svědomí malé rozměry krystalitů [36]. Na základě tohoto je možné analýzou jednoho

profilu odseparovat rozšíření způsobené malými rozměry krystalu (33) a mikrodeformacemi (34).

$$\beta_L(2\theta) = \frac{\lambda}{D_{hkl}\cos\theta} \quad (33)$$

$$\beta_G(2\theta) = 4e \tan\theta \quad (34)$$

Použitím aproximace, že obě složky (velikostní a deformační) mají profil Lorenzovy funkce lze celkovou šířku fyzikálního rozšíření získat jako součet rozšíření od obou příspěvků. Na základě toho pak kombinací vztahů 33 a 34 dostáváme následující rovnici:

$$\beta_{hkl}(2\theta) = \frac{\lambda}{D_{hkl}\cos\theta} + 4e \tan\theta \quad (35)$$

Vyjádřením β_{hkl} v jednotkách reciprokého prostoru lze předcházející vztah upravit na

$$\beta_{hkl}(s) = \frac{\lambda}{D_{hkl}} + 4e \sin\theta \quad (36)$$

Grafická závislost $\beta_{hkl}(s)$ na $\sin\theta$ se nazývá Williamsonův-Hallův (W-H) graf. Směrnice této závislosti je úměrná mikrodeformacím a úsek je nepřímo úměrný velikosti krystalitů D . V krajních případech, kdy je rozšíření způsobeno pouze jedním faktorem jsou hodnoty parametrů D a e získané z W-H grafu přesné.

3. Experimentální část

V experimentální části, jsou uvedeny detailní informace o přípravě vzorků a jejich následné charakterizaci. První část popisuje přípravu nanokompozitu $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Do této části byla zařazena také příprava modifikovaného ligandu L_{Uvis} určeného pro měření UV-Vis spekter komplexů, příprava samotných nanočástic CoCr_2O_4 odstraněním matrice oxidu křemičitého, symbolika použitá pro značení vzorků a seznam chemikálií. Pro odlišení těchto částí od samotné přípravy $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ jsou názvy jednotlivých podkapitol označené jako dodatky. Druhá část je věnována charakterizačním metodám a popisu podmínek jednotlivých měření.

3.1. Příprava $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

Oxid kobaltnato-chromitý v matrici oxidu křemičitého byl připravován pomocí molekulárního prekurzoru. Jako výchozí látka pro syntézu molekulárního prekurzoru byla použita kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA). Při syntéze prekurzoru jsem vycházel z postupu publikovaného v doktorské práci P. Brázdy [38].

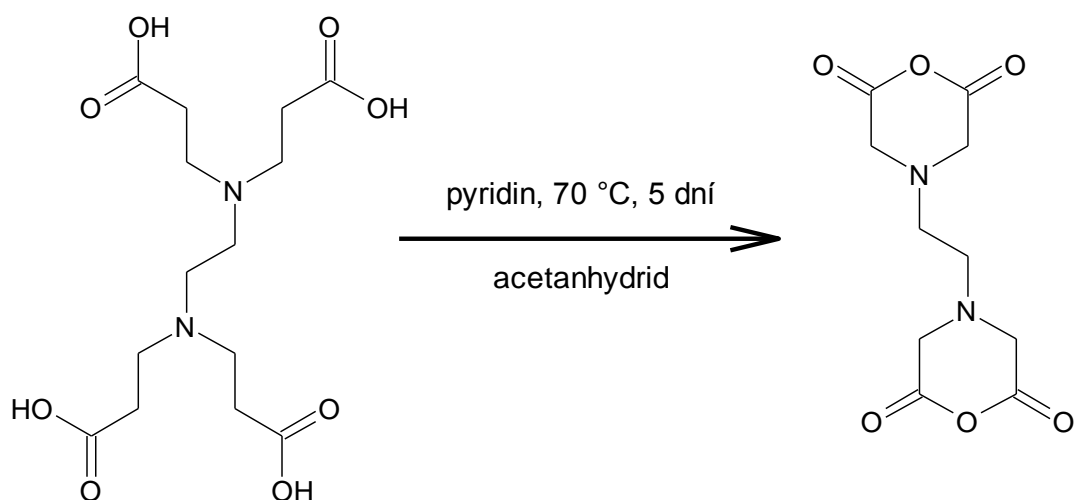
Příprava molekulárního prekurzoru se skládá ze tří kroků. Prvním krokem je příprava dianhydridu kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA-DA, Obrázek 10). Následnou reakcí dianhydridu s (3-aminopropyl)trimethoxysilanem (APMTS) byl připraven sol-gel ligand (L_{SG}). Požadovaný molekulární prekurzor byl získán následnou komplexací iontů Co^{2+} a Cr^{3+} ligandem L_{SG} v roztoku.

Roztok molekulárního prekurzoru byl následně převeden na xerogel pomocí metody sol-gel. Dalším krokem bylo odstranění organické fáze z kompozitu pomocí pyrolýzy. Vzorky byly následně vyžíhané na teploty 800 až 1300 °C.

3.1.1. Příprava dianhydridu EDTA

Do 500ml baňky bylo naváženo 60,0 g EDTA (205 mmol), a přidáno 105 ml pyridinu a 117 ml acetanhydridu (1,06 mol). Reakční směs byla za intenzivního míchání ponechána v olejové lázni při teplotě 70 °C po dobu 5ti dní. Následně byl vzniklý produkt přenesen na fritu s velikostí pórů S4 a čtyřikrát promyt 120 ml acetanhydridu. Při promývání bylo dbáno na to, aby byl produkt stále pod vrstvou acetanhydridu, aby nedošlo k nasátí vzdušné vlhkosti, která

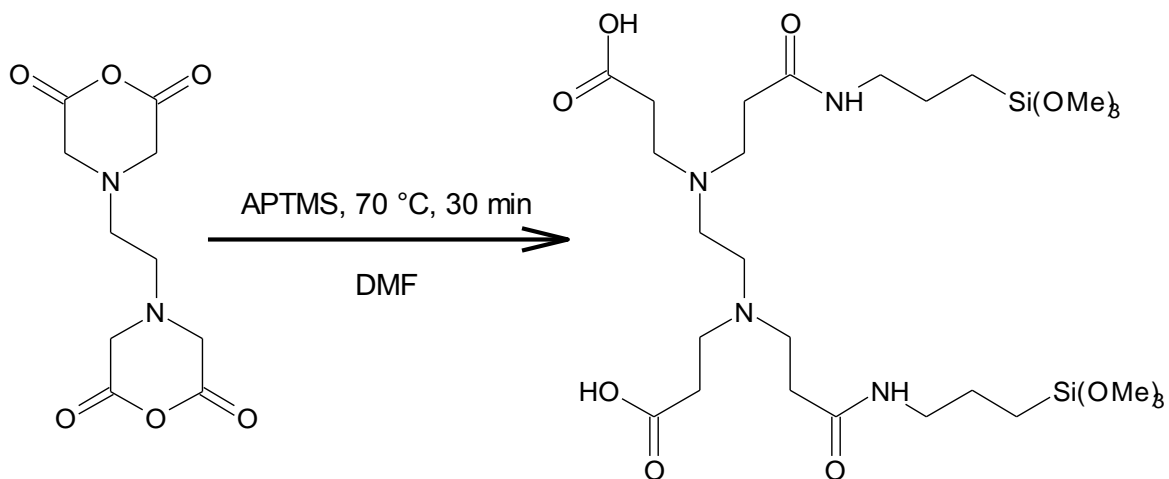
by způsobila hydrolyzu produktu a tudíž jeho znehodnocení. Na závěr byl produkt promyt 120 ml diethyletheru, velice krátce prosát vzduchem a následně na hodinovém skle přenesen do vakuového exsikátoru. Dianhydrid byl sušen nad NaOH po dobu 14 dní. Během sušení byl exsikátor každý den evakuován po dobu čtyř hodin pomocí vakuové pumpy. Po dosažení konstantní hmotnosti byl vypočítán teoretický výtěžek. Hmotnost připraveného EDTA-DA byla 43,7 g a výtěžek 83 %, což odpovídalo výtěžku publikovanému v práci P. Brázdy [38]. Čistota produktu byla ověřena pomocí NMR spektroskopie: ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 2,67 (s, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3,70 (s, 8 H, NCH_2COO). Data se shodují s údaji uvedenými v původní práci [38].



Obrázek 9. Reakční schéma přípravy dianhydridu kyseliny ethylendiamintetraoctové.

3.1.2. Syntéza molekuly ligandu L_{SG}

V baňce byly podle schématu (Obrázek 10) suspendovány 2,00 g EDTA-DA (7,8 mmol) v 18 ml *N,N*-dimethylformamidu (DMF). Baňka byla ponořena do olejové lázně vyhřáté na 70 °C. Po pěti minutách za stálého míchání bylo do baňky pomalu přikapáno 2,74 ml APTMS (15,6 mmol). Po přidání APMTS došlo k rozpuštění suspenze. Roztok byl míchán v olejové lázni po dobu 30ti minut a následně byla reakční směs ochlazená v ledové lázni na 0 °C.



Obrázek 10. Reakční schéma přípravy ligandu L_{SG}.

3.1.3. Příprava gelu (sol-gel proces)

V baňce byly v 4,8 ml methanolu rozpuštěny dusičnany (Co(NO₃)₂·6H₂O a Cr(NO₃)₃·9H₂O) v stechiometrickém poměru 1:2 tak, aby celkové látkové množství odpovídalo množství ligandu L_{SG} (množství je uvedeno v tabulce 2). Po rozpuštění byl roztok dusičnanů za míchaní po kapkách přidán do roztoku ligandu L_{SG} připraveného v předcházejícím kroku. Po přidání byla reakční směs ještě 15 minut míchána v ledové lázni při 0 °C a pak ponechána při laboratorní teplotě stát 6 hodin. Během této doby došlo k zvýšení viskozity roztoku. Poté byl viskózní roztok přemístěn do sušárny vyhřáté na 40 °C. Vzorek v ní byl ponechán po dobu 5ti dní. Následně byla nádoba se vzorkem otevřena a teplota v sušárně byla zvýšena na 80 °C. Vysušený gel (xerogel) byl následně nadrcen na menší části o objemu cca 1-2 cm³.

Tabulka 2. Složení vzorků a množství dusičnanů a EDTA-DA použitých pro přípravu jednotlivých vzorků.

Vzorek	Složení	Dusičnany	m [g]	n [mmol]	m(EDTA-DA) [g]	n [mmol]
MS3	CoCr ₂ O ₄ /6SiO ₂	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0,75	2,6	2,00	7,8
		Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	2,08	5,2		
MS8	CoCr ₂ O ₄ /6SiO ₂	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0,76	2,6	2,02	7,8
		Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	2,10	5,2		
MS9	CoCr ₂ O ₄ /6SiO ₂	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	4,55	15,6	12,01	46,9
		Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	12,51	31,3		
MS18	CoCr ₂ O ₄ /6SiO ₂	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0,75	2,6	2,01	7,8
		Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	2,08	5,2		

3.1.4. Pyrolýza vzorků

Vzorky byly pyrolyzovány v trubkové peci v lodičkách z Al₂O₃ nebo v trubici z SiO₂ při teplotě 300 nebo 500 °C po dobu 24 hodin. Zvyšování teploty na požadovanou teplotu bylo prováděno s konstantním krokem 3 °C za minutu. Po ukončení pyrolýzy byl vzorek ponechán neřízeně zchladnout v peci. U vzorků kde došlo ke vzniku dvousložkového gelu (viz níže), byly části gelu s různou morfologií rozděleny a pyrolyzovány samostatně.

3.1.5. Žihání vzorků

Vzorky byly žihány v lodičkách z Al₂O₃ v trubkové peci na teploty 800 až 1300 °C. Teplota byla zvyšována konstantně 3 °C za minutu do hodnoty 500 °C. Od této teploty výše byly vzorky zahřívány s rychlostí 1 °C za minutu. Doba žihání na konečné teplotě byla 4 hodiny a pak byla teplota postupně snižována 1 °C za minutu do hodnoty 500 °C. Následně byl vzorek ponechán samovolně zchladnout v peci na laboratorní teplotu.

3.1.6. Dodatek č. 1: Značení vzorků

Pro označení vzorků byla použita jména ve tvaru MSX_Y/Z, kde X je pořadové číslo vzorku, Y označuje teplotu pyrolýzy a Z teplotu na kterou byl vzorek následně žihán. V případě, že po vysušení došlo ke vzniku dvousložkového gelu, bylo za pořadové číslo

vzorku vloženo písmeno (s) pro gel standardní morfologie, pro porézní gel (p) (viz kapitola 4.3). Vzorek po odstranění matrice SiO₂ je označen symbolem L na konci jména vzorku.

Příklad: Porézní část vzorku s pořadovým číslem 3, žíhaná na 1200 °C nese označení MS3p_500/1200.

3.1.7. Dodatek č. 2: Odstranění matrice oxidu křemičitého

Odstranění matrice bylo provedeno u vzorku MS9_500/1300. Matrice byla odstraněna pomocí 40% vodného roztoku NaOH v autoklávu při teplotě 130 °C po dobu 24 hodin.

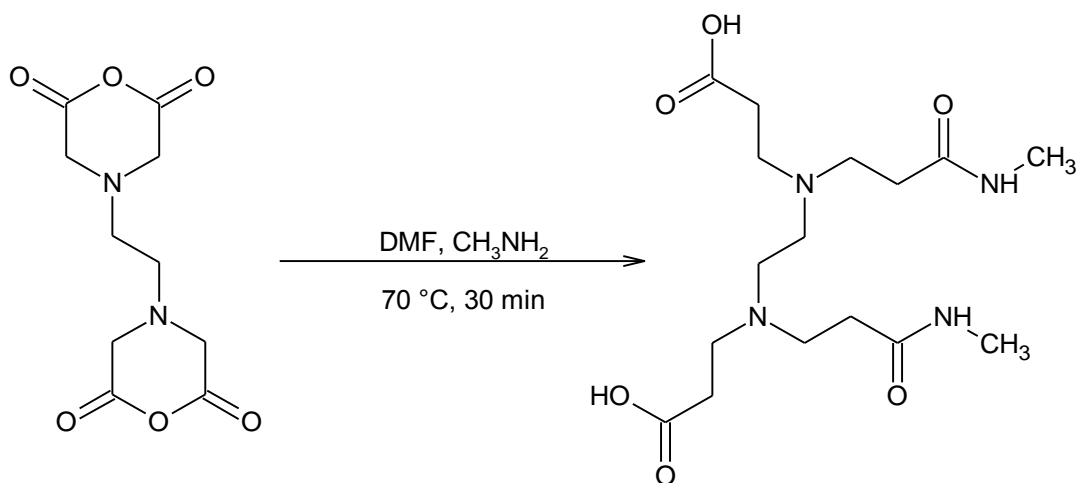
Následně byl roztok křemičitanu sodného odlit a pevný CoCr₂O₄ byl nejprve promyt 20% roztokem NaOH, aby se zabránilo zpětnému vysrážení oxidu křemičitého. Následně byly nanočástice několikrát promyty zředěným roztokem HNO₃ o koncentraci $c = 0,0105 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Nanočástice byli promývány až do momentu kdy měl zbylý roztok pH rovné připravenému roztoku - k indikaci byl použit pH papírek.

Při promývání byly nanočástice vždy nejprve promíchány s roztokem NaOH nebo HNO₃ a poté ponechány usadit. Roztok byl následně dekantován a zkontrolováno jeho pH a podle potřeby bylo promývání opakováno. Tím, že byly částice při promývání pouze dekantovány bez využití centrifugace, došlo k oddělení nejmenších částic CoCr₂O₄. Promyté částice byly nakonec frakcionovány pomocí centrifugace. Takto byly izolovány 3 frakce částic, které byly nakonec promyty ethanolem a vysušeny.

3.1.8. Dodatek č. 3: Modifikace molekuly ligandu pro měření UV-Vis spekter

Protože původní molekula ligandu L_{SG} obsahuje alkoxydovou skupinu, docházelo by při měření UV-Vis spekter k vzniku gelu. To by mělo za následek vznik nehomogenity v roztoku a tudíž nestejnou hodnotu absorbance v celém objemu vzorku. Z tohoto důvodu byla připravena modifikovaná verze ligandu L_{Uvis} (Obrázek 11), v němž byl APTMS nahrazen methylaminem. Postup přípravy byl analogický výše popsanému postupu syntézy ligandu L_{SG}, jenom APTMS byl nahrazen stechiometrickým množstvím metylaminu. Roztok ligandu L_{Uvis} byl z baňky kvantitativně přenesen do odměrné baňky o objemu 25 ml a doplněn na požadovaný objem DMF. Tímto byl získán roztok modifikovaného ligandu o molární koncentraci $c = 0,312 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Výsledný produkt byl analyzován pomocí NMR: ¹H NMR

(DMSO- d_6): δ 2,61 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4,6$ Hz, 6 H, NCH_3), 2,68 (s, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3,21 (s, 4 H, CH_2CON), 3,36 (s, 4 H, CH_2COOH), 7,92 (q, $^3J_{\text{HH}} = 4,6$ Hz, 2 H, NH).



Obrázek 11. Reakční schéma přípravy ligandu L_{Uvis} .

3.1.9. Dodatek č. 4: Seznam chemikálií

kyselina ethylendiamimtetraoctová	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	Sigma Aldrich	98,5 %
3-aminopropyl(trimethoxy)silan	$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$	Sigma Aldrich	97 %
methylamin, 40% vodný roztok	CH_5N	Penta	
dusičnan chromitý nonahydrát	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	98 %
dusičnan železitý nonahydrát	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	98 %
dusičnan kobaltnatý hexahydrát	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	98 %
pyridin bezvodý	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Sigma Aldrich	99,8 %
<i>N,N</i> -dimethylformamid bezvodý	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	Sigma Aldrich	99,8 %
acetanhydrid p.a.	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	Lach-Ner	
diethylether p.a.	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Lach-Ner	
methanol p.a.	CH_4O	Lach-Ner	

3.2. Charakterizační metody

Komplexace kationtů byla studována měřením UV-Vis spekter. EDS a ICP-AES analýzy připravených gelů byly použity pro studium distribuce kationtů Co^{2+} a Cr^{3+} v připravených kompozitech. Následná charakterizace připraveného CoCr_2O_4 byla provedena pomocí práškové rentgenové difrakce a vybrané vzorky byly charakterizovány pomocí transmisní elektronové mikroskopie.

3.2.1. UV-Vis spektroskopie

Měření byla prováděna na jednopaprskovém přístroji WPS WAVELENGTH II. K měření byly použity křemenné kyvety. Absorpční spektrum roztoků modifikovaných molekulárních prekurzorů (ligand L_{Uvis}) bylo měřeno od 280 nm do 700 nm. Jako reference byl použit roztok připravený z 8,0 ml DMF a 2,5 ml methanolu.

Byly připraveny zásobní roztoky dusičnanu kobaltnatého a dusičnanu chromitého v roztoku DMF a methanolu (v objemovém poměru 3,75:1) s koncentrací $c = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Z těchto roztoků byly připraveny odměrné roztoky dusičnanu kobaltnatého a dusičnanu chromitého v DMF o koncentraci $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (optimální koncentrace pro měření). K roztokům bylo přidáno stechiometrické množství ligandu L_{Uvis} , roztok byl zamíchán a následně byly 3 ml roztoku přeneseny do kyvety. Ihned bylo započato s měřením absorpčních spekter reakční směsi v dvouminutových intervalech po dobu jedné hodiny. Další spektra byla změřena po 2, 3, 4 a 24 hodinách a 2, 3, 4, 5, 6 dnech. Dále byly připraveny roztoky s dvojnásobnou koncentrací ligandu L_{Uvis} . Jejich spektra byla proměřena po 6ti dnech. Tyto roztoky posloužili k získání referenční hodnoty absorbance, která byla použita jakožto maximální absorbance.

3.2.2. Nukleární magnetická rezonance

Vodíková (^1H) spektra nukleární magnetické rezonance (NMR) byla měřena na spektrometru Varian UNITY Inova 300 při rezonanční frekvenci 299.940 MHz. Chemické posuny δ jsou uváděny v jednotkách ppm a jsou vztaženy vůči tetramethylsilanu, který byl použit jako interní referenční standard.

3.2.3. Skenovací elektronová mikroskopie

Měření bylo provedeno skenovacím elektronovým mikroskopem JEOL JSM 6510 LV. Kvantitativní prvková analýza byla prováděna při urychlovacím napětí 40 kV. Vzorky po pyrolýze byly z důvodu nízké vodivosti pokryty vrstvou uhlíku a analyzovány v režimu nízkého vakua při napětí 15 kV. Výsledky jsou uvedené jako střední hodnota molárního poměru mezi kobaltem a chromem a v závorce je uvedena směrodatná odchylka.

3.2.4. ICP-AES

Na přístroji ICP EOS Intrepid II DUO od společnosti Thermo Electron corp. byla provedena chemická analýza vzorků MS3p_500 (0,0237 g) a MS3s_500 (0,0436 g). Koncentrace prvků Co^{2+} a Cr^{3+} byla stanovena v roztoku získaného rozkladem vzorků ve směsi HF a HNO_3 (Merck) v teflonové kádince. Pro měření byly použity standardní podmínky a nastavení přístrojů doporučené výrobcem (RF výkon 1250 W, koncentrický rozprašovač, rozprašovací tlak 25 psi, dávkování vzorku $2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$). Pro stanovení Co^{2+} byla použita linie při vlnové délce 228,6 nm a pro Cr^{3+} linie při 205,5 nm. V obou případech bylo použito axiální nastavení plazmového hořáku. Výsledky z ICP-AES jsou uvedené jako u EDS.

3.2.5. Prášková rentgenová difrakce

Difraktogramy byli měřeny na přístroji PANalytical X'Pert Pro v Bragg-Brentanově geometrii. Použité záření bylo Cu K_α . Difraktometr byl vybaven sekundárním monochromátorem a detektorem PIXcel. Pro orientační fázovou analýzu vzorků byl používán dvouhodinový program s krokem $0,02^\circ 2\theta$ v rozsahu 5 až $80^\circ 2\theta$. Pro Rietveldovu analýzu byly vzorky měřeny na bezdifrakční monokrystalové křemíkové podložce v rozsahu 5 až $115^\circ 2\theta$ po dobu 12 hodin s krokem $0,02^\circ 2\theta$. Analýza difrakčních profilů byla prováděna v programu FullProf [39]. Instrumentální vliv na profil difrakčních maxim byl určen měřením standardu LaB_6 .

3.2.6. Transmisní elektronová mikroskopie

Analýza byla provedena vysokorozlišovacím transmisním elektronovým mikroskopem JEOL JEM 3010. Vzorok MS8_500, MS9_500/1300L byly rozetřeny v třecí misce a následně dispergovány v methanolu (vzorok v matici SiO₂) nebo ve vodě (vzorok bez matrice SiO₂). Vzorok byly analyzované při urychlovacím napětí 300 kV. K analýze byly použity techniky světlého pole, elektronové difrakce (SAED), vysokorozlišovacího módu (HR) a EDS analýzy.

4. Výsledky a diskuze

4.1. Komplexace s nestechiometrickým množstvím dusičnanu železitého

V tomto experimentu byla zkoumána časová závislost gelace vzorků na množství dusičnanu železitého, při dodržení konstantního množství NO_3^- iontů, H_2O a methanolu v reakční směsi. Kationt Fe^{3+} byl zvolen jednak proto, že systém s jediným kationtem je jednodušší a tedy i interpretace výsledků bude snazší a také proto, že již existovaly zkušenosti s tímto systémem v rámci pracovní skupiny. Pro tento experiment byla připravena série vzorků s poměrem dusičnanu železitého k ligandu L_{SG} 0:4, 1:4, 2:4, 3:4 a 4:4 a 6:4. Vzorky byly ponechány gelovat dvě hodiny při laboratorní teplotě a pak vloženy do sušárny vyhřáté na 40 °C. Všechny vzorky byly připraveny z 2,00 g (7,8 mmolu) EDTA-DA podle postupu uvedeného v kapitole 4.1.3. Napočítané množství dusičnanu bylo rozpuštěno v 5 ml methanolu. Složení jednotlivých reakčních směsí a celkový čas potřebný k jejich gelaci je uveden v tabulce 3.

Tabulka 3. Vzorky použité k měření časové závislosti gelace.

$n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{L}_{\text{SG}})$	$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ [g]	$V(\text{H}_2\text{O})$ [ml]	$V(\text{HNO}_3 \text{ 65\%})$ [ml]	Doba gelace
6:4	3,94	-	-	1:30
4:4	3,15	-	-	2:00
3:4	2,36	0,118	0,405	2:15
2:4	1,58	0,235	0,810	7 dní
1:4	1,95	0,353	1,215	X ^A
0:4	0,79	0,471	1,620	X ^A

A: Vzorek nezgeloval ani po sedmi dnech při teplotě 50 °C, gelace bylo dosaženo až následným odpařením rozpouštědla.

Snížení množství kationtů Fe^{3+} se projevilo na fyzikálních vlastnostech (pevnost, pružnost) vzniklého gelu. Původně pevný a křehký gel se snižujícím se množstvím iontu nabýval na pružnosti a ohebnosti. Množství kationtů se projevilo také na zbarvení gelu: se snižující se koncentrací Fe^{3+} iontů v připravených gelech vzrůstala jejich transparentnost. Zbarvení roztoku, jenž byl z gelu vytlačen při stárnutí, bylo u vzorků připravených z dusičnanu železitého se stechiometrií 2:4 bez výraznějšího zbarvení způsobeného Fe^{3+} ionty. Naopak u vzorku se stechiometrií 6:4 byl tento roztok výrazně více zbarven Fe^{3+} ionty.

Z provedeného experimentu lze soudit, že množství kationtů má vliv jednak na morfologii a také ovlivňuje rychlost vytvoření gelu. V případě vzorků, kde není alespoň 75 % ligandu navázáno na ionty železa, vzrostla doba vzniku gelu. U vzorků s poměrem 1:4 a 0:4 bylo vzniku gelu dosaženo až po otevření nádoby a následném odpaření DMF.

Ke kondenzaci může docházet jak mezi dvěma molekulami ligandu, tak v rámci jedné molekuly ligandu. Kondenzovat mohou jak dvě Si-OH skupiny, ale ke kondenzaci může docházet i reakcí mezi COOH skupinou ze zbytku EDTA a Si-OH skupinou [40]. V našem případě se snižujícím se množstvím iontu Fe^{3+} zároveň stoupá počet volných COOH skupin, které mohou reagovat se silanovou skupinou [41]. Hypotéza, která by mohla vysvětlit, proč vznik gelu závisí na koncentraci Fe^{3+} iontu je, že zakomplexováním iontů lze potlačit intramolekulární kondenzaci.

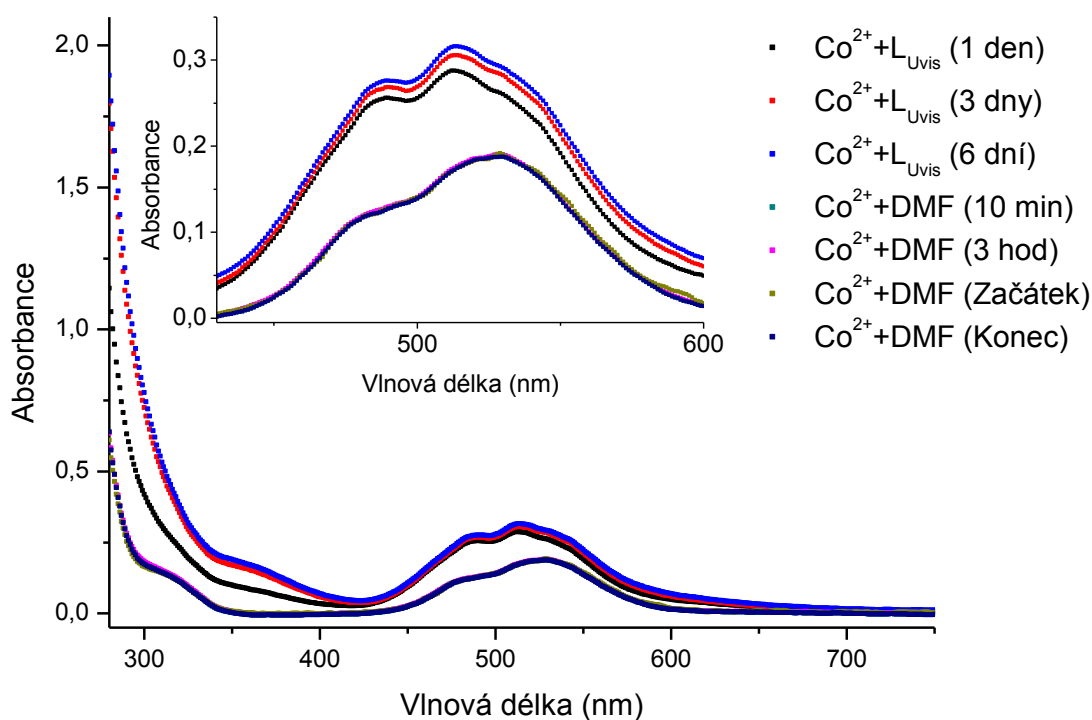
4.2. Kinetika komplexace Co^{2+} a Cr^{3+}

Cr^{3+} je prvkem VI. vedlejší skupiny. Má elektronovou konfiguraci $[\text{Ar}] 4s^0 3d^3$, což z něj dělá relativně kineticky inertní kationt. Kinetická stálost je připisována prázdným orbitalům e_g [42]. Problém, zda vůbec dochází ke komplexaci tohoto kationtu, byl zkoumán pomocí UV-Vis spektroskopie. Další otázkou bylo, v případě, že dochází skutečně ke komplexaci, zda je komplexace Cr^{3+} obdobně rychlá jako u Co^{2+} kationtu a zda ke komplexaci obou iontů dojde ještě před gelací molekulárních prekurzorů.

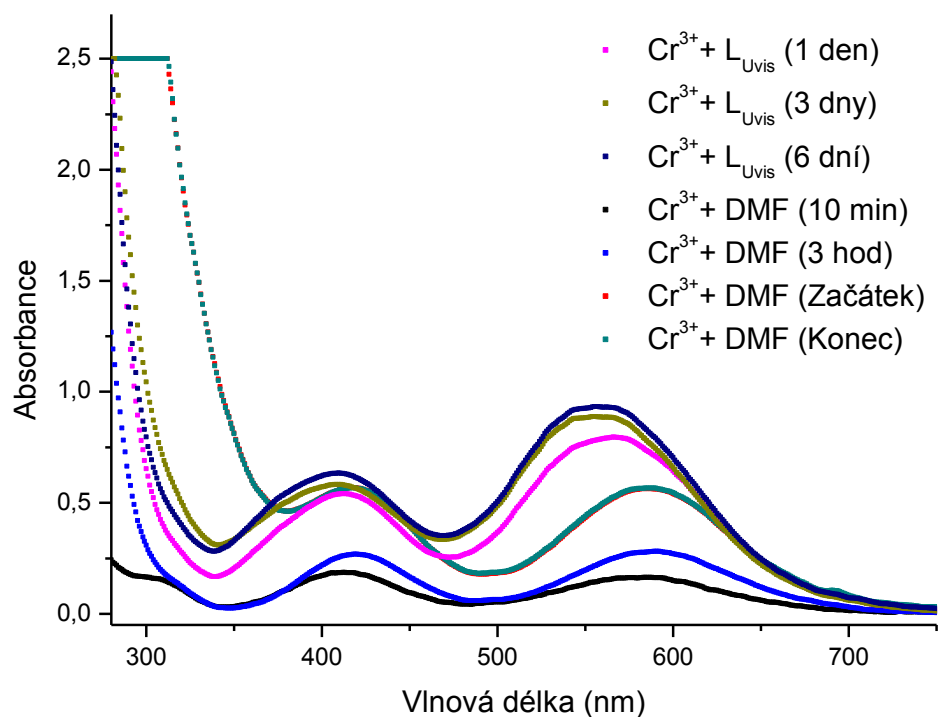
Absorpční spektrum roztoku Co^{2+} s ligandem vykazovalo maximum při vlnové délce 490 nm a 513 nm (Obrázek 12) a pro roztok Cr^{3+} při 410 nm a 563 nm (Obrázek 13). Absorpční spektrum pro čerstvě připravený roztok Cr^{3+} v DMF se odlišuje od spektra zásobního roztoku, který byl použit pro měření komplexace. Se stárnutím roztoku dochází k změně v absorpčním spektru. Tato změna byla kvalitativně jiná než ta způsobená ligandem. Pro roztok Co^{2+} v DMF nebyla se stárnutím roztoku pozorována žádná změna. Při měření dlouhodobé stability roztoků iontů, jenž neobsahovaly ligand L_{Uvis} nebyla pozorována již žádná další změna v jejich absorpčním spektru, což je vidět z grafů na obrázku 12 pro roztok Co^{2+} a na obrázku 13 pro roztok Cr^{3+} . Přidáním ligandu do roztoku Co^{2+} došlo k posunu absorpčního maxima při vlnové délce 529 nm na hodnotu 513 nm a k zvýšení jeho intenzity. Z grafu na obrázku 13 je vidět, že vlivem ligandu dochází v roztoku s Cr^{3+} ionty k obdobným změnám: posun absorpčních maxim k menším vlnovým délkám a to z hodnoty 417 nm na 410

nm a z hodnoty 588 nm na hodnotu 563 nm a také k nárůstu intenzity druhého absorpčního maxima.

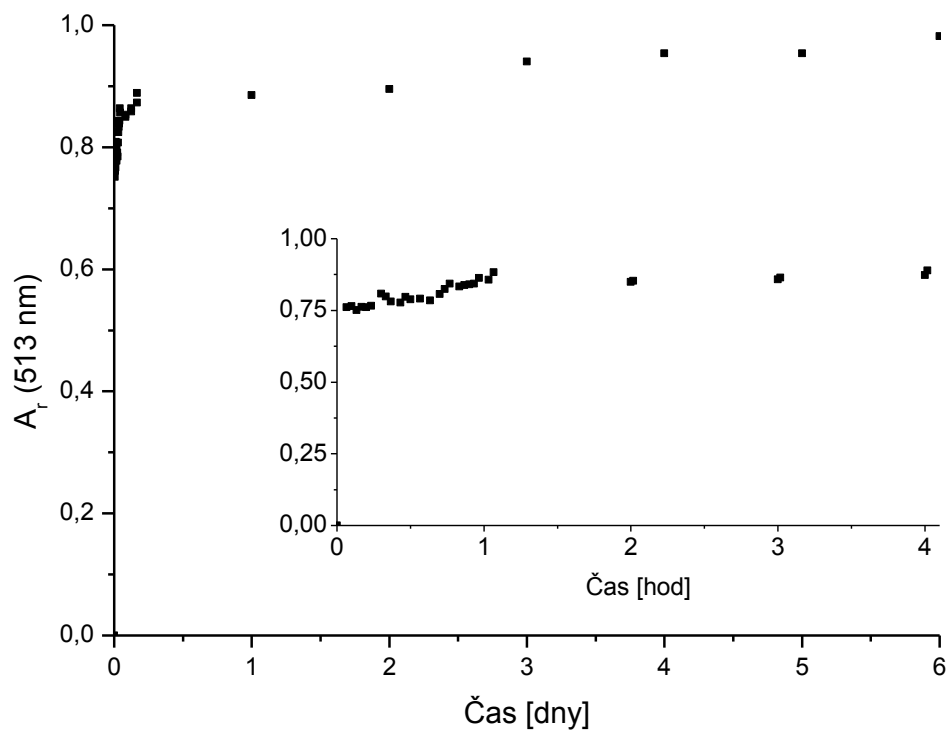
Ze změny relativní absorbance (viz. kapitola 3.2.1) na čase při vlnové délce 510 nm (pro Co^{2+}) a 545 nm (Cr^{3+}) je vidět, že dochází ke změně absorbance v případě obou kationtů, což nasvědčuje, že v koordinačním okolí dochází ke změnám. Z rychlosti změny absorbance je vidět, že ke změně koordinačního okolí Co^{2+} iontů dochází v porovnání s Cr^{3+} ionty rychleji. Za předpokladu, že pozorované změny v absorpčních spektrech roztoků kationtů s ligandem jsou způsobeny komplexací kationtů ligandem, je možné výsledky interpretovat tak, že po jedné hodině od přidání ligandu L_{Uvis} do roztoku kationtů bylo zakomplexováno 85 % Co^{2+} (Obrázek 14). Na straně druhé po stejné době bylo zakomplexováno pouze 30 % kationtů Cr^{3+} (Obrázek 15).



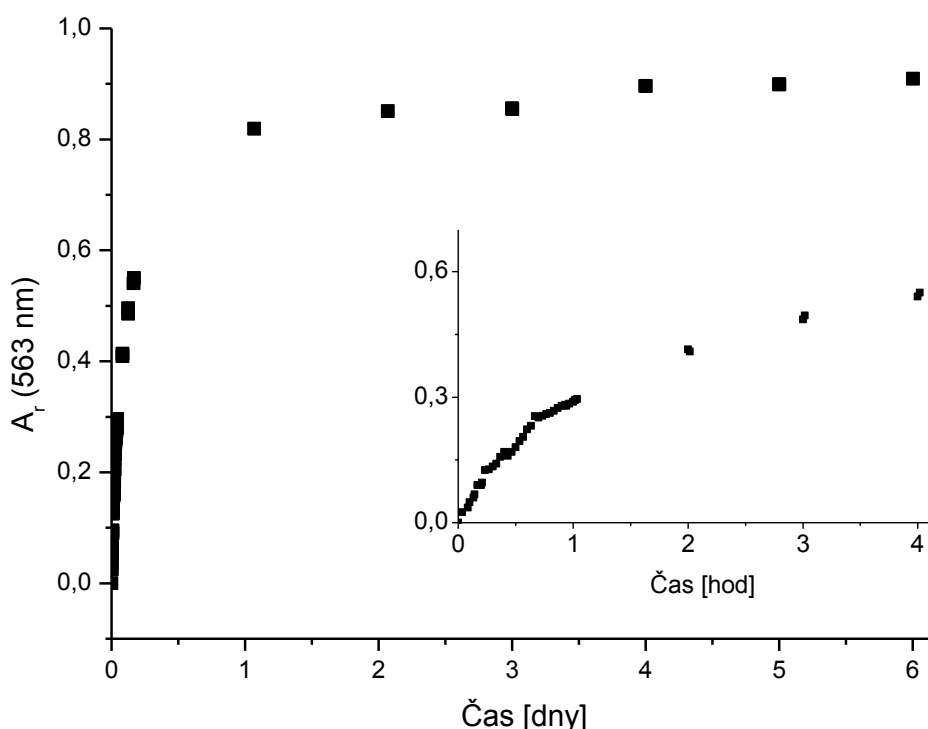
Obrázek 12. Absorpční spektra roztoku Co^{2+} v DMF, měřené po 10ti minutách, 3 hodinách, před přidáním ligandu (Začátek) a na konci experimentu (Konec). Absorpční spektra roztoku Co^{2+} iontů s ligandem v DMF změřené po jednom, třech a šesti dnech.



Obrázek 13. Absorpční spektra roztoku Cr³⁺ v DMF, měřené po 10ti minutách, 3 hodinách, před přidáním ligandu (Začátek) a na konci experimentu (Konec). Absorpční spektra roztoku Cr³⁺ iontů s ligandem v DMF změřené po jednom, třech a šesti dnech.



Obrázek 14. Závislost relativní absorbance na čase pro roztok Co^{2+} iontů s přidáním ligandem L_{Uvis} při vlnové délce 513 nm.



Obrázek 15. Závislost relativní absorbance na čase pro roztok Cr^{3+} iontů s přidáním ligandem L_{Uvis} při vlnové délce 563 nm.

Pomalá změna relativní absorbance Cr^{3+} iontů (Obrázek 15) v porovnání s Co^{2+} vypovídá o tom, že změna v koordinačním okolí Cr^{3+} iontů probíhá v porovnání s Co^{2+} výrazně pomaleji. Toto zjištění odpovídá již známému faktu, že poločas vzniku komplexu s ionty Cr^{3+} se může pohybovat v řádu několika hodin [42], následkem čehož může při vzniku gelu zůstat část Cr^{3+} kationtů, která se nestihla zakomplexovat, uvězněná v pórech gelu, což by vedlo k nehomogenní distribuci Cr^{3+} iontů v gelu. Pomalá komplexace Cr^{3+} zřejmě způsobuje to, že nedojde k uvolnění dostatečného množství molekul vody, která je vázaná v koordinačním okolí Cr^{3+} . Molekuly vody jsou potřebné pro hydrolyzu vazby Si-O-Me a vzniku Si-OH skupiny. Lze tedy očekávat, že k vzniku polymerní sítě bude docházet pomaleji.

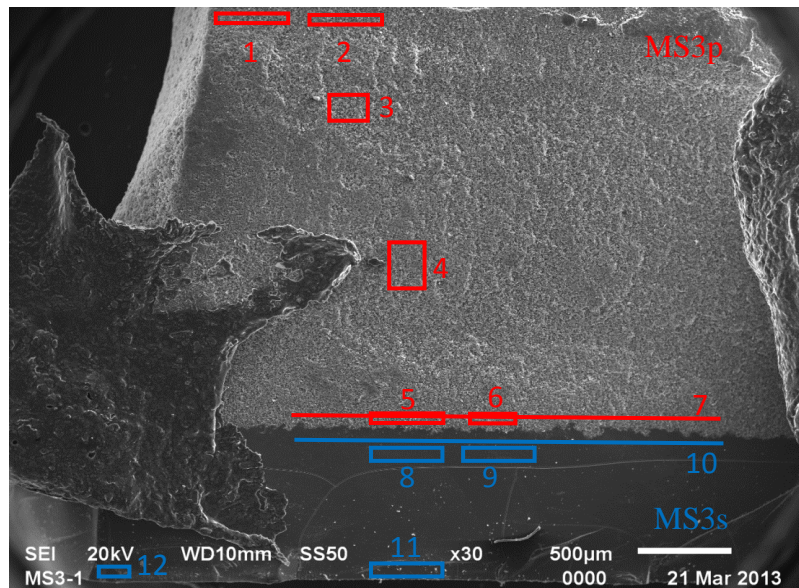
Pro urychlení procesu komplexace Cr^{3+} iontů by bylo možné využít postupu, jenž se používá k přípravě Cr^{3+} komplexu. Rychlost komplexace lze urychlit pomocí oxidačního činidla, které by část iontů Cr^{3+} zoxidovalo na Cr^{4+} , které jsou oproti iontům Cr^{3+} kineticky

reaktivnější. K vzniku komplexu mezi iontem Cr^{4+} a molekulou EDTA dochází velice rychle a také následná redukce iontů Cr^{4+} za Cr^{3+} je rychlá reakce [43]. Problémem je ale přítomnost Co^{2+} iontů, o kterých je známo, že jejich komplexy se v přítomnosti vzdušného kyslíku, nebo peroxidu vodíku oxidují na Co^{3+} komplexy, čehož se využívá k přípravě kineticky inertních Co^{3+} komplexů. Tento jev je zvláště typický u N-donorových ligandů [42].

K vzniku gelu u vzorků, které obsahovali Co^{2+} a Cr^{3+} docházelo až po 2 až 3 dnech od umístění uzavřené reakční směsi do sušárny. Dále byly roztoky vytlačeny z gelu při jeho stárnutí velmi intenzivně zbarvené. Po propojení těchto výsledků s výsledky z gelace vzorků s nestechiometrickým množstvím dusičnanu železitého, lze vysvětlit pomalejší proces gelace oproti reakční směsi obsahující jen Fe^{3+} , který je zřejmě způsobený nekompletní komplexací Cr^{3+} v době vzniku gelu. Pomalá komplexace by mohla vysvětlit také to, proč je roztok, jenž je z gelu vytlačen při jeho stárnutí intenzivně zbarvená do tmavě fialova. Na základě těchto zjištění byl proces přípravy gelu oproti původnímu postupu v doktorské práci Petra Brázdy modifikován a doba komplexace byla z původních 2 hodin prodloužena na 6 hodin. Je třeba podotknout, že prodloužení doby komplexace vyřešilo problém se vznikem gelu s dvěma různými morfologiemi.

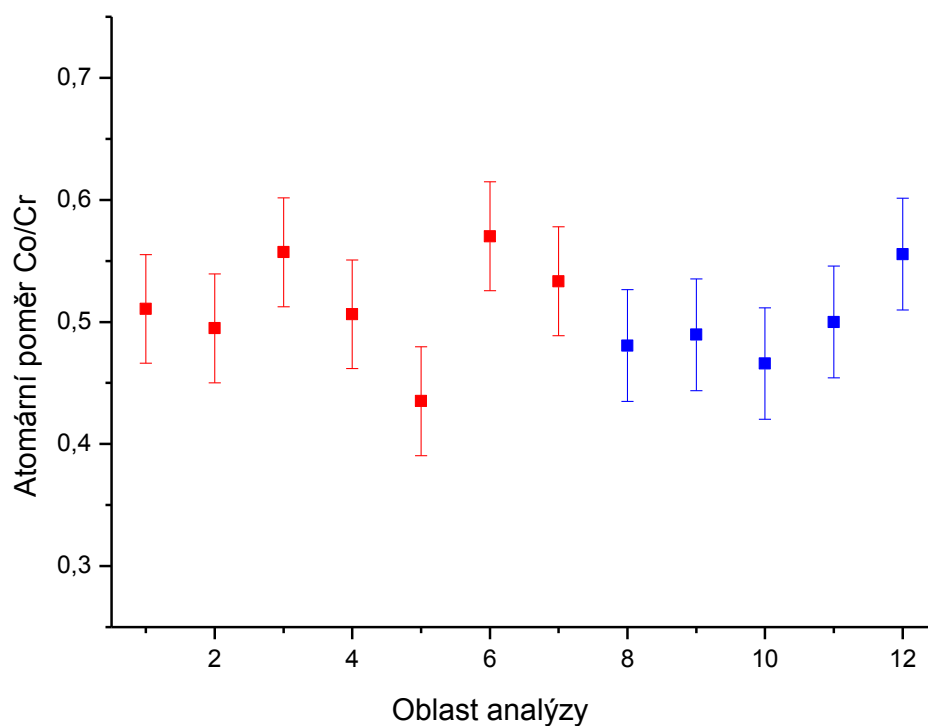
4.3. Prvková analýza gelů pomocí SEM/EDS

Analýza byla prováděna na vzorku MS3 a to nejprve na gelu a po té na zpyrolyzovaném materiálu. Tento vzorek obsahoval dvě různé morfologie gelu (Obrázek 16). Po vysušení měl vzorek tvar válce s průměrem podstavy cca 5 cm a výškou 1 cm, přičemž materiál s normální morfologií tvořil horní část tohoto válce širokou 1 mm, a materiál s porézní morfologií byl v dolní polovině válce. Vzorek byl rozlomen na půlku a pro analýzu byl na straně lomu vertikálně odříznut 2 mm silný kousek, jenž obsahoval gel obou morfologií. Analýza prvkového složení byla provedena na ulomené straně, aby se neměřilo zastoupení kobaltu a chromu na řezaném povrchu, jehož prvkové složení by mohlo být homogenizováno usazením částic na povrchu vzorku vzniklých při řezání.



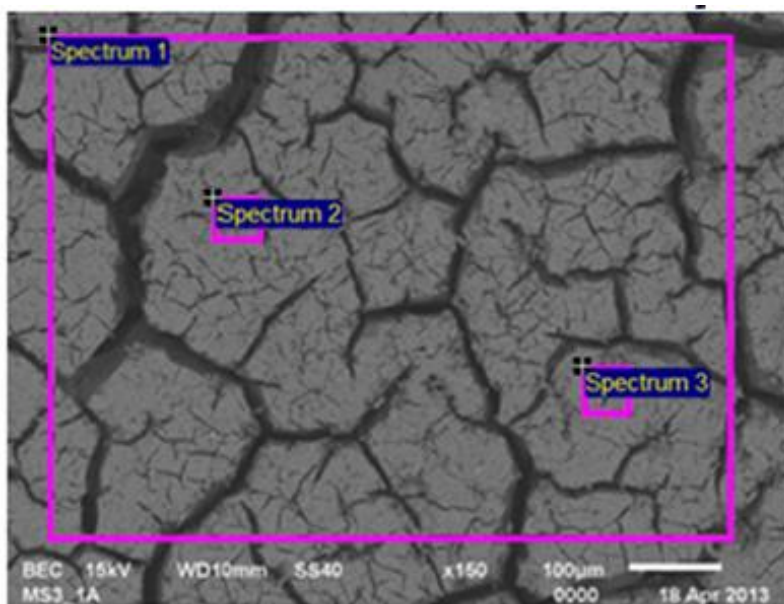
Obrázek 16. Snímek vzorku MS3 ze skenovacího elektronového mikroskopu. MS3s na fotce označuje gel standardní morfologie, MS3p značí porézní gel. Pro lepší odvod náboje z povrchu vzorku byl na jeho levou stranu nanesen amorfnní uhlík. Na snímku jsou názorně vyznačeny oblasti, z jejichž povrchu byla analýza prováděna.

V grafu (Obrázek 17) jsou vyneseny molární poměry Co:Cr pro jednotlivá měření. Poměr v oblasti s porézní morfologií (MS3p) byl 0,52(4). V oblasti gelu se standardní morfologií (MS3s) byl poměr mezi kobaltem a chromem 0,50(3).



Obrázek 17. Atomární poměr kobaltu k chromu získaný z jednotlivých oblastí vyznačených na obrázku 16.

Po pyrolýze došlo k rozpadu porézní části gelu (MS3p) a tedy odkrytí hranice mezi oběma typy gelu (Obrázek 18), což umožnilo analýzu povrchu oddělujícího obě části vzorku. Důvodem této analýzy bylo nápadné zbarvení povrchu, jehož odstín se podobal barvě oxidu chromitého, což by nasvědčovalo zvýšené koncentraci Cr^{3+} . To bylo následně potvrzeno EDS analýzou. Data jsou shrnuta v tabulce 4.



Obrázek 18. Snímek povrchu zpyrolyzovaného gelu se standardní morfologií, jenž byl předtím překryt gelem s porézní morfologií. Na snímku jsou vyznačeny plochy, kde bylo proměřeno zastoupení kobaltu a chromu.

Tabulka 4. Molární poměr mezi kobaltem a chromem, který byl získán z jednotlivých spekter vyznačených na obrázku 18.

Sp-1	0,23(2)
Sp-2	0,34(5)
Sp-3	0,26(4)
Celkově	0,28(5)

Z výsledků EDS analýzy se nepodařilo prokázat rozdíl v chemickém složení jednotlivých morfologií gelů. Poměr v obou částech vzorku odpovídá v rámci chyby teoretickému poměru kobaltu k chromu. Při EDS analýze bylo analyzováno také množství křemíku. Nebyla ale nalezena žádná korelace mezi hodnotou Co:Cr a obsahem křemíku. Hlavní motivací k použití této metody pro přípravu nanokompozitu je příprava homogenního gelu. A tedy je určitě negativním výsledkem této analýzy to, že se našli oblasti, kde se poměr Co:Cr odlišoval od teoretické hodnoty výrazně (měření 3, 5, 6, 7, 12).

Spektra proměřená na povrchu gelu standardní morfologie, jenž byl odkryt po pyrolýze (Obrázek 18) ukazují, že v případě vzniku xerogelu jenž obsahuje oblasti s různou

morfologií, dochází k zvýšení koncentrace Cr^{3+} na rozhraní mezi oblastí s porézní a standardní morfologií gelu. Analýza rozhraní ukázala, že poměr kobaltu ke chromu je v této oblasti posunut od teoretické hodnoty 0,5 k hodnotě 0,28(5). Hypotéza, která by to mohla vysvětlit tento výsledek je, že gel standardní morfologie představuje při kontrakci gelu pro roztok s nezakomplexovanými ionty Cr^{3+} bariéru a tyto ionty tedy zůstanou uvězněny na hranici mezi oběma gely, což by vedlo k zvýšení koncentrace chromu v této oblasti.

4.4. Prvková analýza gelu pomocí ICP-AES

Celkově bylo připraveno ze vzorků obou morfologií 6 roztoků o různé koncentraci (ředícím faktoru). Po každém měření byl proměřen kalibrační roztok. Získané hodnoty molárních poměrů mezi Co^{2+} a Cr^{3+} jsou uvedené v tabulce 5.

Tabulka 5. Atomární poměr mezi kobaltem a chromem pro jednotlivé roztoky.

Vzorek	Ředící faktor	Molární poměr	Celkový atomární
		Co/Cr	poměr Co:Cr
MS3s_500	10	0,481	0,45(4)
	9	0,507	
	5	0,424	
	10	0,464	
	4	0,431	
	2	0,408	
	MS3p_500	10	
9		0,554	
5		0,476	
10		0,490	
4		0,477	
2		0,465	

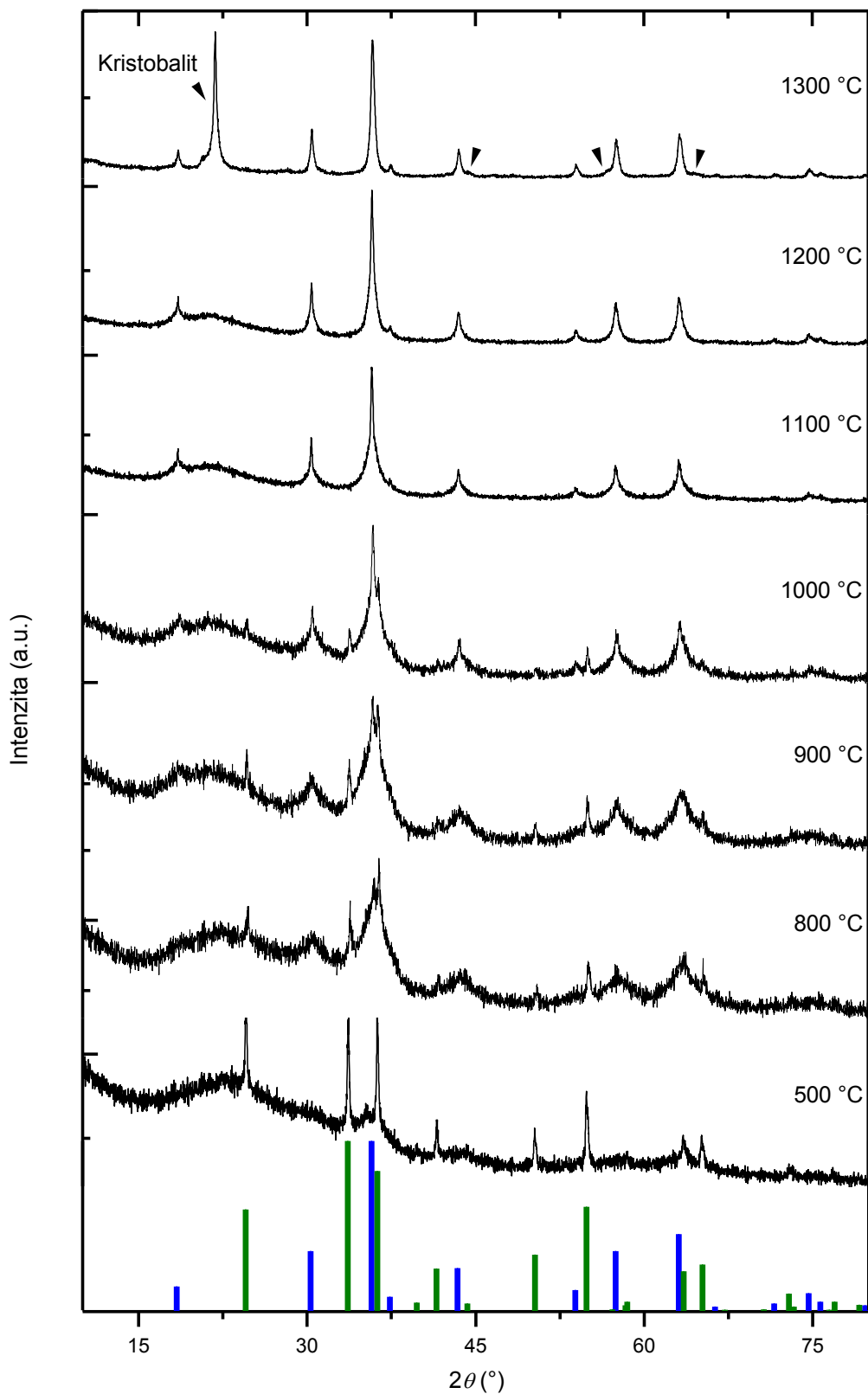
Z výsledků EDS a ani ICP-AES se nepodařilo prokázat rozdíl v zastoupení mezi kobaltem a chromem pro gel standardní a porézní morfologie. Ačkoli se poměr jednotlivých částech gelu mírně liší, chyba měření nedovoluje rozhodnout, zda tomu tak je i ve skutečnosti.

4.5. Prášková rentgenová difrakce

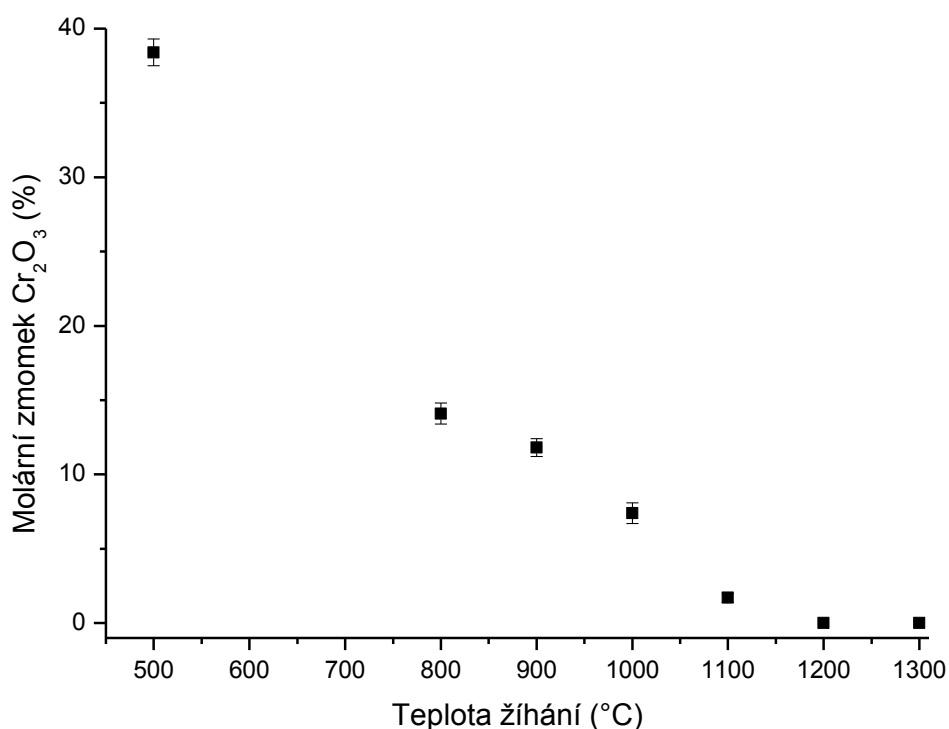
Pomocí práškové rentgenové difrakce byla provedena hlavní část analýzy připravovaného nanokompozitu $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Pro lepší přehled jsou výsledky z rentgenové difrakce rozčleněné na několik částí. V první části jsou shrnuty výsledky kvalitativní a kvantitativní fázové analýzy vzorku MS8 v závislosti na žíhací teplotě. Závislost mřížového parametru na teplotě žíhání je popsána v druhé části. Zde je rovněž popsán postup, jenž byl při upřesňování použit. Třetí část je věnována vlivu matrice oxidu křemičitého na mřížový parametr oxidu kobaltnato-chromitého. Vliv teploty pyrolýzy na fázové složení je popsán ve čtvrté části.

4.5.1. Kvalitativní a kvantitativní fázová analýza

Fázovou analýzou difrakčního záznamu vzorku MS8 (Obrázek 19) bylo zjištěno, že při pyrolýze došlo ke krystalizaci dvou fází oxidů přechodných kovů. Byla pozorována difrakční maxima jednak od spinelové struktury oxidu kobaltnato-chromitého a také difrakce od korundové struktury oxidu chromitého. Široké maximum okolo $22^\circ 2\theta$ přítomné v difraktogramech je způsobeno maticí amorfního SiO_2 . Žíháním vzorků na vyšší teplotu docházelo ke krystalizaci spinelové fáze a postupnému snižování množství Cr_2O_3 . Čistý oxid kobaltnato-chromitý v matici SiO_2 byl připraven žíháním na teploty 1200°C a 1300°C . Při teplotě 1300°C byl pozorován proces krystalizace matrice SiO_2 což se projevilo vymizením širokého maxima při $22^\circ 2\theta$ a objevením se difrakcí od kristobalitu. Závislost fázového složení na teplotě žíhání je vynesena do grafu (Obrázek 20).



Obrázek 19. Difraktogramy vzorků MS8 žíhaných na teploty 500 až 1300 °C. Modrou barvou jsou vyznačena difrakční maxima CoCr_2O_4 , zelené difrakce odpovídají Cr_2O_3 . Difrakce od kristobalitu jsou vyznačeny trojúhelníky.



Obrázek 20. Molární zastoupení oxidu chromitého ve vzorci MS8 žíhané na různé teploty.

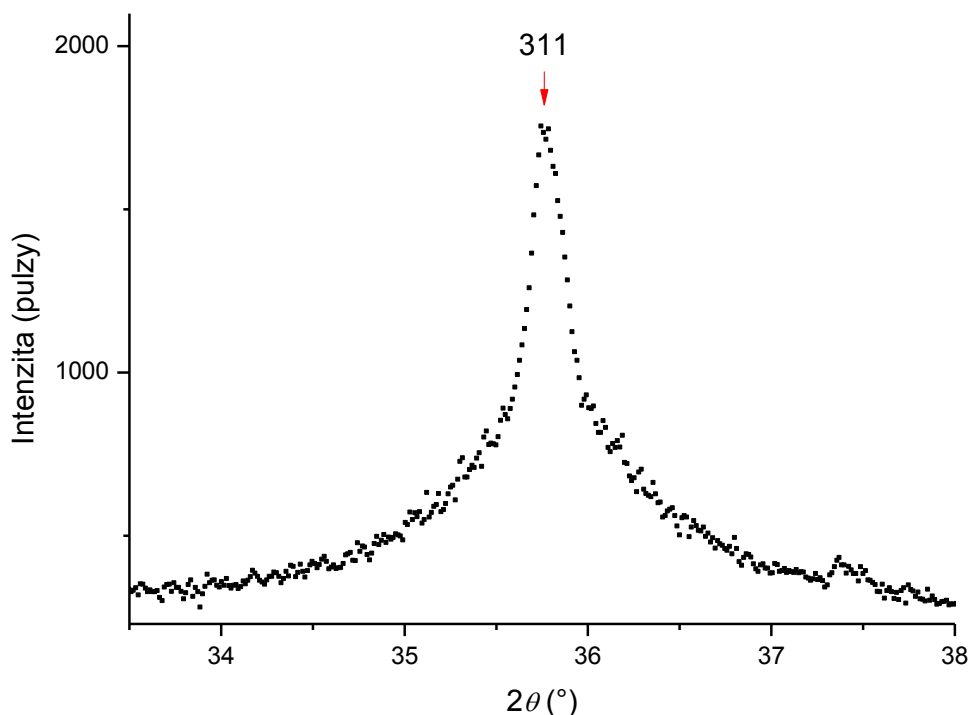
4.5.2. Rietveldova analýza

Rietveldovou analýzou byla určena závislost mřížového parametru a na teplotě žíhání a distribuci chromu mezi korundovou a spinelovou fází (Obrázek 22) a vzájemný poměr oxidů ve vzorcích (Obrázek 20).

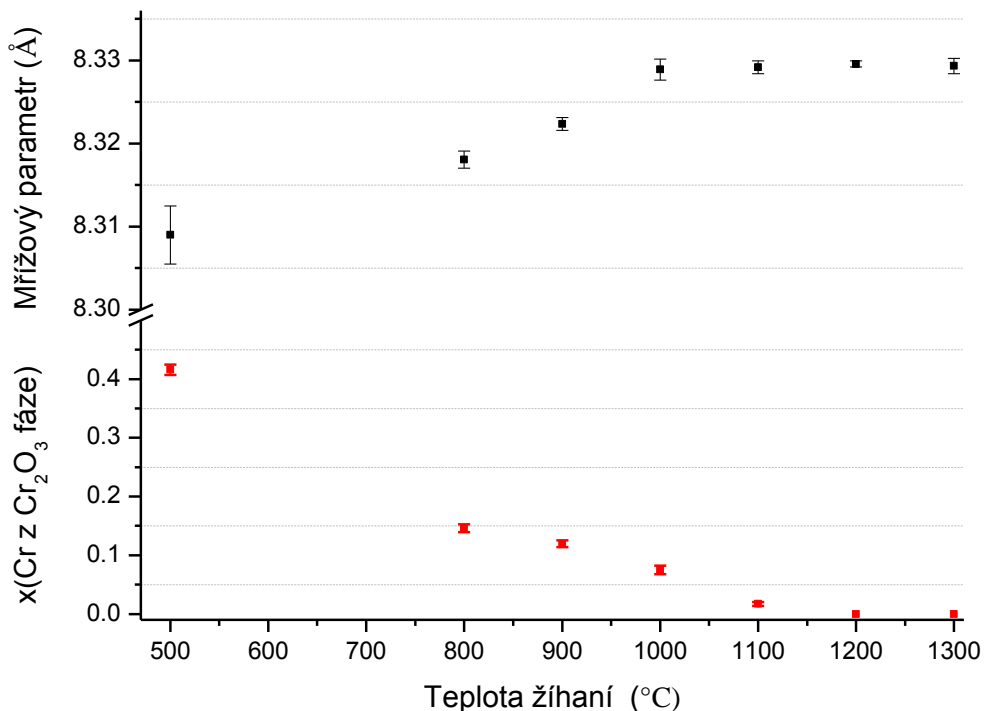
Z instrumentálních vlivů bylo upřesněno vysunutí vzorku. Jako profilová funkce byla použita TCH pseudo-Voigtova profilová funkce jenž zahrnuje korekci na axiální divergenci [44]. Do upřesnění byl zahrnut vliv instrumentálního rozšíření. Zastoupení jednotlivých fází bylo upřesňováno pomocí škálovacího faktoru každé fáze. Ze strukturních parametrů byl upřesňován mřížový parametr pro oxid kobaltnato-chromitý a mřížové parametry oxidu chromitého. Průměrná délka koherentně difraktujících domén byla upřesňována pomocí parametru izotropní velikosti s Lorenzovským tvarem profilu. Na závěr byly upřesněny parametry izotropních teplotních kmitů atomů pro spinelovou a korundovou strukturu.

Pro upřesnění strukturních modelů pro vzorky MS8_500, MS8_500/800 a MS8_500/900 byl použit model obsahující dvě krystalické fáze: oxid chromitý a oxid kobaltnato-chromitý. Profily difrakcí spinelové fáze jsou pro vzorky MS8_1000 až 1300

v celém oboru difrakčních úhlů výrazně rozšířené ve spodní oblasti profilů. Difrakční profil nebylo z tohoto důvodu možné dostatečně dobře proložit ani pomocí čisté Lorenzovy funkce. Výrazné rozšíření ve spodní oblasti profilu je dobře patrné při pohledu na difrakci (311) pro spinelovou fázi ve vzorku MS8_500/1100 (Obrázek 21). To nasvědčuje tomu, že vzorek by mohl obsahovat značné množství velmi malých krystalitů a také nezanedbatelné množství těch velkých, tedy tvar těchto profilů naznačuje, distribuce velikostí částic se značně odchyluje od log-normálního rozdělení, které distribuci velikostí v tomto typu vzorků dobře popisuje [38]. Proto byla u vzorků žíhaných na teplotu 1000 až 1300 °C při upřesňování přidána do modelu další fáze oxidu kobaltno-chromitého. Mřížový parametr a teplotní kmity atomů byli u obou spinelových fázích upřesňovány společně. Škálovací faktor a parametr Lorenzovy izotropní velikosti krystalitů byl pro obě spinelové fáze upřesňován v samostatném kroku s velikostí kroku v poměru 1:2. Použitým modelem lze částečně simulovat bimodální distribuci velikostí částic. Důvodem k zafixování poměru kroku při upřesňování škálovacích faktorů spinelových fází byla značná korelace mezi těmito škálovacími faktory.



Obrázek 21. Rozšíření difrakce (311) CoCr_2O_4 u vzorku MS8_500/1100.



Obrázek 22. Závislost mřížového parametru CoCr_2O_4 a molárního zlomku chromu z Cr_2O_3 na teplotě žíhání.

Z grafu na obrázku 22 je vidět, že následným žíháním vzorků po pyrolýze na vyšší teploty dochází k úbytku množství oxidu chromitého a postupnému nárůstu hodnoty mřížového parametru spinelové fáze. Mřížový parametr spinelové fáze po pyrolýze měl hodnotu 8,301(4) Å což odpovídá stechiometrii $\text{Co}(\text{Cr}_{1,75}\text{Co}_{0,25})\text{O}_4$ (stechiometrie byla určena z mřížového parametru pomocí Vegardova pravidla pro tuhé roztoky, které pro roztok Co_3O_4 a CoCr_2O_4 platí [45]). Pokles obsahu oxidu chromitého a současný růst hodnoty mřížového parametru naznačuje, že dochází k postupnému zabudovávání Cr^{3+} iontů do spinelové struktury. Tento jev by byl v souladu s reakcí v pevné fázi mezi Cr_2O_3 a Co_3O_4 kdy dochází jenom k difúzi iontu Cr^{3+} do spinelové struktury [46]. Hodnota mřížového parametru pro vzorky žíhané v teplotním rozsahu 1000 až 1300 °C byla již v rámci chyby konstantní. Čistý $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ byl připraven žíháním po dobu čtyř hodin při teplotě 1200 nebo 1300 °C. Žíháním vzorků při teplotě 1300 °C došlo k částečnému zúžení spodních částí difrakčních profilů, což se dá vysvětlit slinutím nejmenších částic. Vzorky žíhané na teploty 800 až 1100 °C vykazují klesající trend v množství Cr_2O_3 . V případě vzorků žíhaných při teplotě 1000 až 1300 °C je zvolený trojfázový model se dvěma spinelovými fázemi, který simuluje

bimodální distribuci částic, v lepší shodě s experimentálními daty než model obsahující jenom jednu spinelovou fázi. To naznačuje bimodální distribuci velikosti krystalitů v nanokompozitu, ale také je možné že jde o vzorek se širokou distribucí velikosti částic. Tato distribuce je zřejmě způsobena tím, že při pyrolýze došlo ke vzniku krystalitů oxidu chromitého s průměrnou velikostí krystalitů nad 100 nm. Tato hodnota byla zjištěna profilovou analýzou této fáze.

Vznik velkých částic oxidu chromitého při pyrolýze je zřejmě způsoben tím, že při vzniku gelu nejsou veškeré ionty Cr^{3+} zakomplexované ligandem L_{SG} a tedy část iontů je pouze náhodně distribuována v pórech matrice. Tuto teorii by potvrzovali také výsledky z EDS a UV-Vis spektroskopie. Výrazně pomalejší změna relativní absorpance pro roztoku Cr^{3+} iontů a oblastí s nadbytkem chromu v připraveném gelu pozorované při SEM/EDS analýze mohou rovněž vést ke krystalizaci velkých krystalitů oxidu chromitého.

K závěru o velikostní distribuci je třeba dodat, že analýza vzorků s bimodální distribucí velikostí krystalitů nebo širokou distribucí velikosti krystalitů není pomocí práškové rentgenové difrakce úplně triviální věc. Samotný program FullProf k tomu není primárně určen. Určitě se ale dá na základě těchto výsledků říct, že nejde o vzorek s monodisperzními částicemi spinelu.

4.5.3. Vliv matrice oxidu křemičitého na oxid kobaltnato- chromitý

Zbytkové napětí (residual stress) je druh napětí, jenž působí na částice v materiálu v momentě, kdy již na něj nepůsobí žádné vnější napětí. Vyskytuje se v kompaktních materiálech a tenkých vrstvách. Zbytkové napětí se nevyskytuje u čistých práškových vzorků. Projevem zbytkového napětí je změna mezivinných vzdáleností v materiálu. V konečném důsledku se zbytkové napětí může projevit na hodnotě mřížového parametru. V případě kompozitních materiálu může být napětí materiálu způsobené rozdílnou teplotní roztažností jednotlivých složek. Za účelem získání hodnoty zrelaxovaného mřížového parametru byla ze vzorku MS9_500/1300 odstraněna matrice SiO_2 .

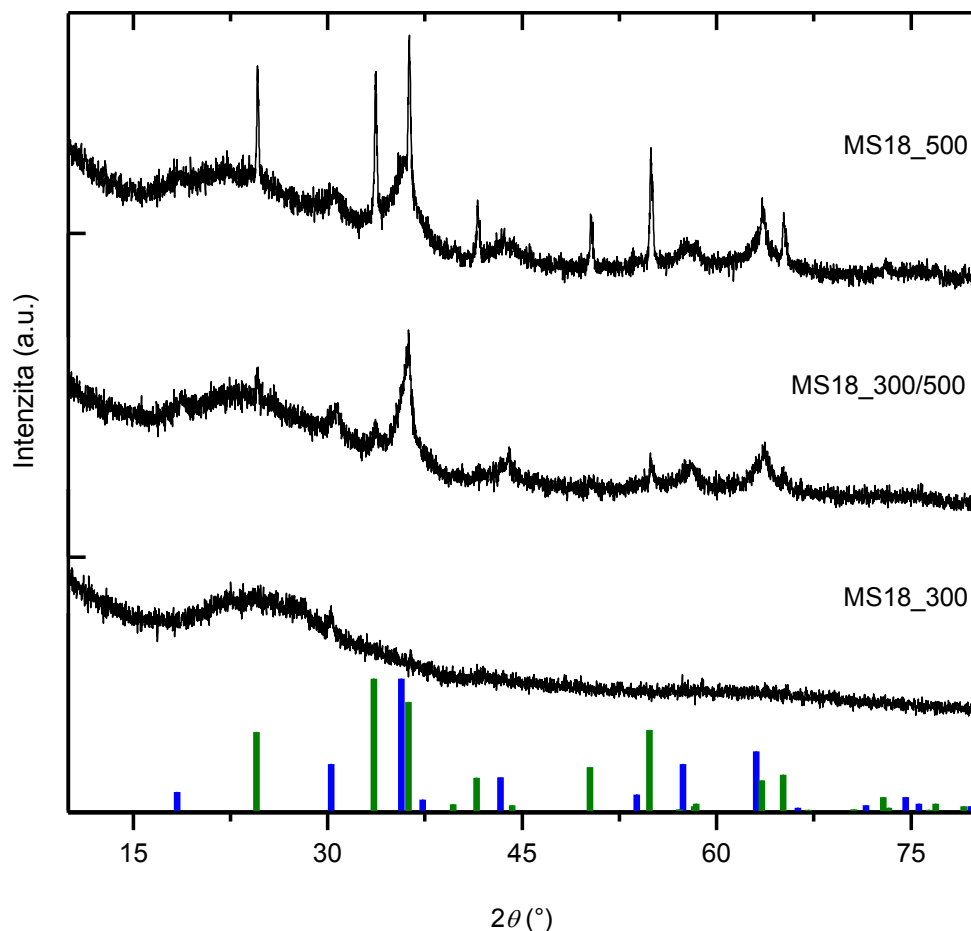
Mřížový parametr CoCr_2O_4 v matrici SiO_2 určený Rietveldovou analýzou měl hodnotu 8,332(1) Å. Pro samotný CoCr_2O_4 byla hodnota mřížového parametru 8,3295(1) Å. Výrazně větší chyba, se kterou byl určen mřížový parametr nanokompozitu, je způsobená krystalizací

matrice, která způsobuje přítomnost difrakčních linií, které se nepodařilo upřesnit, a proto byly zahrnuty do pozadí.

Tento experiment byl proveden proto, že nanočástice CoCr_2O_4 jsou uzavřené v matici SiO_2 , která má téměř nulovou teplotní roztažnost. S růstem teploty při žíhání ale dochází k měknutí matrice SiO_2 . To umožňuje teplotní expanzi CoCr_2O_4 . Při následném chladnutí vzorku matrice SiO_2 postupně tuhne a může zabránit úplné kontrakci částic CoCr_2O_4 vlivem klesající teploty. Tento jev by měl být pozorován změnou mřížového parametru částic CoCr_2O_4 po odstranění matrice oxidu křemičitého. Po naměření difraktogramů a vypočtení hodnot, jsme zjistili, že hodnoty obou mřížových parametrů jsou v rámci chyby stejné (reálně se chyba určení mřížových parametrů u nanokrystalitů pohybuje na úrovni 0,001 Å). V tomto případě nemá matrice vliv na mřížový parametr CoCr_2O_4 . Díky tomuhle zjištění lze považovat mřížové parametry CoCr_2O_4 zjištěné pro nanokompozit v předešlé podkapitole v rámci chyby za přesné. Tudíž i složení odvozené pomocí Vegardova pravidla není díky neexistenci zbytkového napětí ovlivněno.

4.5.4. Závislost fázového složení vzorků na teplotě pyrolýzy

S cílem minimalizovat množství oxidu chromitého vzniklého při pyrolýze byl vzorek MS18 pyrolyzován při teplotě 300 °C a pak žíhán při teplotě 500 °C. Část vzorku byla jako reference pyrolyzována při teplotě 500 °C. U vzorku pyrolyzovaného při 300 °C nebylo pozorováno zelené (Cr_2O_3) zbarvení kompozitu. Vzorek byl černý, což indikovalo přítomnost organické fáze ve vzorku. Přítomnost zbytkového uhlíku odpovídá termogravimetrickým měřením, která jsou publikovaná v původní práci [38]. Hmotnostní úbytek kulminuje okolo teploty 420 °C. K úbytku hmotnosti dochází až do teploty 900 °C. Analýzou odchozí plynné fáze pomocí hmotnostní spektroskopie bylo zjištěno, že úbytek okolo 420 °C je spojen s pyrolýzou organické fáze. Difraktogramy vzorků MS18_300, MS18_300/500 a MS18_500 jsou zobrazeny na obrázku 23.



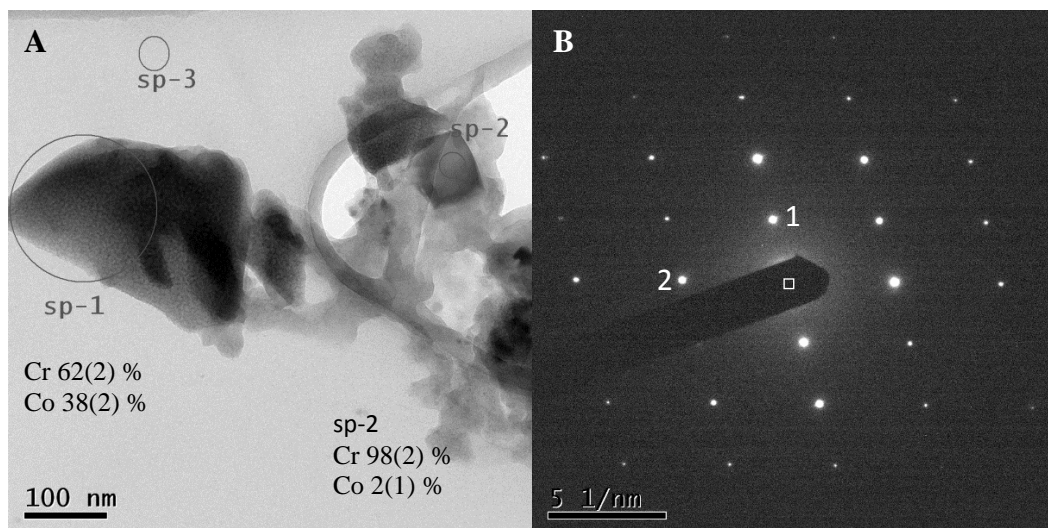
Obrázek 23. Difraktogramy vzorku MS18 pyrolyzovaného při teplotách 300 a 500 °C, difraktogram vzorku MS18 pyrolyzovaného při teplotě 300 °C a pak žíhaného při teplotě 500 °C. Difrakce od spinelové fáze jsou vyznačeny modře, difrakce oxidu chromitého pak zeleně.

Z difraktogramu vzorku MS18_300 je vidět, že pyrolýza při teplotě 300 °C nevede k vzniku „velkých“ částic oxidu chromitého. V difraktogramu je pozorována přítomnost jen jedné málo intenzivní difrakční linie. Tuto difrakci se nepodařilo identifikovat.

Absence krystalických fází ve vzorku MS18_300 je způsobena tím, že ke krystalizaci oxidu chromitého z dusičnanu chromitého dochází na vzduchu až při teplotě 415 °C [47]. To byla hlavní idea, která nás vedla k pyrolýze vzorků při nižší teplotě. Následným žíháním vzorku MS18_300 na teplotu 500 °C došlo opět ke krystalizaci spinelové a korundové fáze. Oproti vzorku MS18_500 nejsou pozorovány tak intenzivní difrakce oxidu chromitého. To nasvědčuje menšímu množství oxidu chromitého ve vzorku. Na základě tohoto experimentu se ukázalo, že je lepší pyrolyzovat vzorky při teplotě 300 °C.

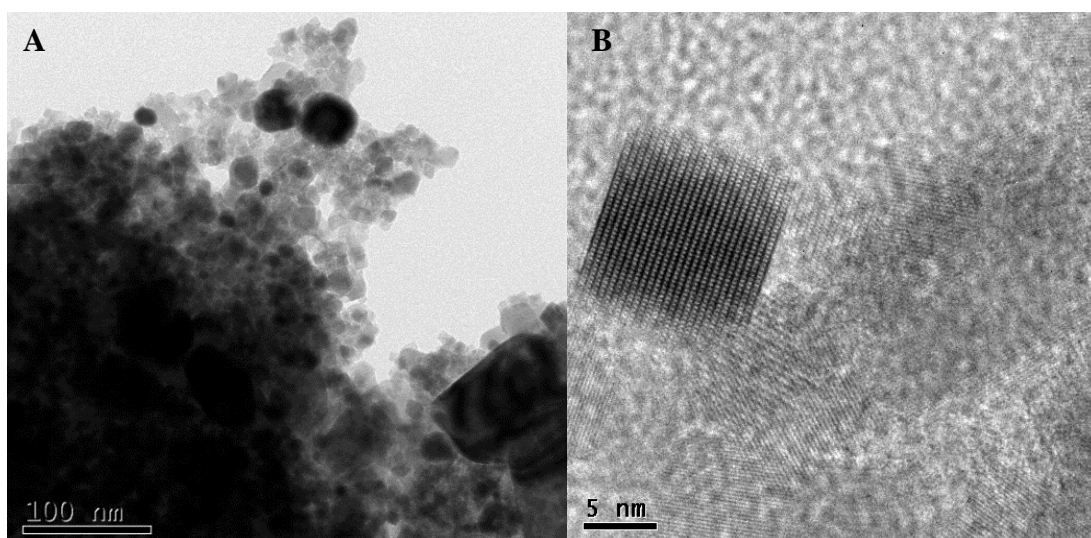
4.6. Transmisní elektronová mikroskopie

Snímky vzorku MS8_500 ve světlém poli (Obrázek 24) prokázaly značnou nehomogenitu velikostí částic oxidů přechodných kovů. Ve vzorku bylo pozorováno velké množství částic menších než 5 nm. Hodnoty obsahu kobaltu (38(2) %) a chromu (62(2) %) z EDS spektra z této oblasti (Obrázek 24A, sp-1) relativně dobře odpovídají teoretickým hodnotám (33 a 67 %) pro CoCr_2O_4 a tudíž je rozumné předpokládat, že se jedná o částice oxidu kobaltnato-chromitého. Navíc výsledky práškové rentgenové difrakce jsou ve shodě s takto malou pozorovanou velikostí částic v této oblasti. Zastoupení těchto prvků získané se spektra měřeného v oblasti sp-2 s 98(2)% atomárním zastoupením chromu indikuje, že částice o velikosti 80 nm je oxid chromitý. To, že se skutečně jedná o Cr_2O_3 bylo potvrzeno pomocí SAED (Obrázek 24B).

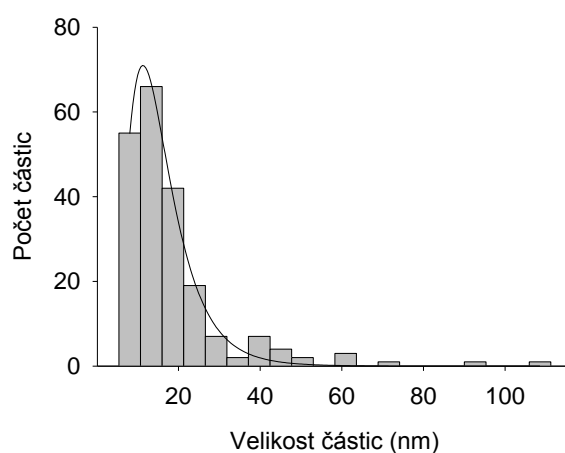


Obrázek 24. Snímek ve světlém poli vzorku MS8_500 (A). Na snímku (A) jsou vyznačeny oblasti zkoumané pomocí EDS. B- snímek elektronové difrakce (SAED), která odpovídá ose zóny $[\bar{1}\bar{4}2]$ Cr_2O_3 (1- 3,63 Å, (012) a 2- 2,18 Å, ($\bar{2}13$)) (B).

Vzorek MS9_500/1300L byl použit pro získání distribuce velikosti částic po odstranění matrice SiO_2 (Obrázek 25). Na snímku je vidět širokou distribuci velikosti částic od 5 nm až po 110 nm. K určení distribuce velikosti bylo změřeno 210 částic. Histogram velikostí je zobrazen na obrázku 26. Medián velikosti částic 14,2 nm se sigmou 0,45.



Obrázek 25. Snímek vzorku MS9_500/1300L po odstranění matrice SiO₂ ve světlém poli (A). Snímek částice CoCr₂O₄ ve vysoko rozlišovacím režimu; osa zóny <112> (B).



Obrázek 26. Distribuce velikosti částic vzorku MS8_500/1300L. Data jsou proložena křivkou log-normálního rozdělení.

Snímky vzorku MS8_500 ve světlém poli jasně dokazují vznik velkých částic Cr₂O₃ při pyrolýze a přítomnost malých částic CoCr₂O₄. To nám potvrdilo závěry z rentgenové difrakce. Početní distribuce velikosti částic získaná ze snímků vzorku MS8_500/1300L poukazuje na přítomnost velkých částic ve vzorku po žíhání při teplotě 1300 °C. Na histogramu není pozorovaná žádná bimodální distribuce částic, jenom dvě velké částice s velikostí okolo 100 nm. Zde je však potřebné si uvědomit, že aritmetická střední velikost krystalitů se od objemově vážené střední velikosti krystalitů odlišuje [48]. Skutečnost, že

rentgenová difrakce je objemovou technikou, by mohla vysvětlit, proč model s bimodální distribucí velikosti krystalitů při Rieveldově analýze dobře proložil difrakční profily. Početně málo zastoupené velké částice v histogramu jsou díky svému velkému objemu v difraktogramu zohledněny více než velký počet malých. Další otázkou je skutečné zastoupení velkých částic ve vzorku, jelikož bylo pro konstrukci použito 210 částic a z toho 2 částice vykazovali velikost okolo 100 nm, takže chyba určení u zastoupení těchto částic je poměrně velká.

5. Závěr

Pomocí molekulárních prekurzorů byl připraven nanokompozit $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Kinetická inertnost Cr^{3+} iontů se projevila při jejich komplexaci modifikovaným ligandem L_{Uvis} , která probíhala oproti Co^{2+} iontů výrazně pomaleji, což bylo pozorováno ze změny v absorpčních spektrech ve viditelné a blízké UV oblasti. Při přípravě gelu se systém s Cr^{3+} a Co^{2+} ionty choval odlišně oproti původnímu systému s Fe^{3+} ionty. Byl pozorován rozdíl v době vzniku gelu. Na systému s Fe^{3+} ionty se prokázal vliv koncentrace iontů v reakční směsi na rychlost vzniku gelu, kdy s poklesem koncentrace Fe^{3+} došlo k prodloužení doby gelace.

Z výsledků z práškové rentgenové difrakce a TEM je vidět, že pyrolýza při $500\text{ }^\circ\text{C}$ vedla ke vzniku malých ($>5\text{ nm}$) krystalitů CoCr_2O_4 a krystalitů Cr_2O_3 s velikostí okolo 100 nm . Následným žháním na vyšší teploty docházelo k zabudování chromu do spinelové struktury, což se projevilo poklesem obsahu Cr_2O_3 ve vzorku až k nulové hodnotě a nárůstem mřížového parametru CoCr_2O_4 v teplotním rozsahu 500 až $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Mřížový parametr CoCr_2O_4 v nanokompozitech připravených žháním na vyšší teploty, kde již Cr_2O_3 nebyl pozorován, již žádné změny nevykazoval. Z rozdílu mřížového parametru pro CoCr_2O_4 v nanokompozitu a mřížového parametru nanočástic CoCr_2O_4 po odstranění matrice SiO_2 nebyl prokázán vliv matrice na velikost mřížového parametru při teplotě přípravy $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Rietveldova analýza difraktogramů ukázala, že experimentálními datům velice dobře odpovídá zvolený model bimodální distribuce velikosti krystalitů. Ta pomocí elektronové mikroskopie však prokázána nebyla. Ukázala však přítomnost částic s velikostí okolo 100 nm . Snížením teploty pyrolýzy z 500 na $300\text{ }^\circ\text{C}$ se podařilo zabránit vzniku velkých částic oxidu chromitého. To bylo způsobeno tím, že teplota $300\text{ }^\circ\text{C}$ není dostatečná pro krystalizaci oxidu chromitého. Při takto nízké teplotě došlo zřejmě přednostně k reakci chromu s kobaltem za vzniku smíšeného oxidu, který pak se zvyšující se teplotou postupně krystalizoval na CoCr_2O_4 .

K dosažení čistého nanokompozitu CoCr_2O_4 bylo potřeba použít vyšší teploty než v případě sol-gel postupu, který využívá TEOS jako prekurzor pro matrici SiO_2 [23]. Potřeba vyšší teploty zřejmě souvisí se vznikem velkých částic oxidu chromitého.

Příprava $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ pomocí molekulárního prekurzoru ukázala omezení této metody. V případě kineticky inertních iontů se nejedná o nejvhodnější metodu pro přípravu nanokompozitu. Metoda je postavená na zvýšení homogenity připraveného gelu tím, že jsou

ionty vázané molekulami ligandu. V původní práci [38] byl touto metodou připraven jak téměř čistý ϵ -Fe₂O₃, tak i tato fáze dopovaná trojmocnými ionty Al, Ga, In. Autor nezmiňuje žádnou separaci při pyrolýze a ani bimodální distribuci velikostí nanočástic. V případě přípravy nanokompozitu CoCr₂O₄/SiO₂ je tedy zřejmě lepší použít klasického sol-gel procesu s tetraethoxysilanem.

Použitá literatura

- [1] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* (London), **2006**, 442, 759
- [2] I. Kim, Y Seok Oh, Y. Liu, S. Hwan, *Applied Physics Letters*, **2009**, 94, 042505, doi: 10.1063/1.3076102
- [3] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J. - P. He, T. Arima, Y. Tokura, *Physical Review Letters*, **2006**, 96, 207204
- [4] S. Yang, H. X. Bao, D. Z. Xue, C. Zhou, J. H. Gao, Y. Wang, J. Q. Wang, X. P. Song, Z. B. Sun, X. B. Ren, K. Otsuka, *Journal of Physics D: Applied Physics*. **2012**, 45, 265001
- [5] A. V. Pronin, M. Uhlarz, R. Beyer, T. Fischer, J. Wosnitza, B. P. Gorshunov, G. A. Komandin, A. S. Prokhorov, M. Dresse, A. A. Bush, V. I. Torgashev, *Physical Review B*, **2012**, 85, 012101
- [6] M. Ptak, M. Maczka , K. Hermanowicz, A. Pikul , J. Hanuza, *Journal of Solid State Chemistry*, **2013**, 199, 295–304
- [7] Y. G. Wang, Y. Q. Wang, Y. Guo, Y. L. Guo, X. H. Liu and G. Z. Lu, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2007**, 165, 361 – 364
- [8] D. C. Kim and S. K. Ihm, *Environmental Science & Technology*, **2001**, 35(1), 222–226
- [9] D. Fino, *Science and Technology of Advanced Materials*, **2007**, 8(1–2), 93–100
- [10] J. Słoczyński, J. Janas, T. Machej, J. Rynkowski and J. Stoch, *Applied Catalysis B*, **2000**, 24(1), 45–60
- [11] G. Hu and Y. Suzuki, *Physical Review Letters*, 89 (**2002**), 276601
- [12] R. Takahashi, H. Misumi, M. Lippmaa, *Crystal Growth & Design*, **2012**, 12, 2679–2683
- [13] Shojaei, A. F.; Tabari, A. R.; Loghmani, *Micro & Nano Letters, IET* , **2013**, 8(8), 426 - 431
- [14] A. N. Hansson, S. Linderöth, M. Mogensen, M. A. J. Somers, *Journal of Alloys and Compounds*, **2005**, 402, 194-200
- [15] S. Li, G. Zhao, H. Bi, Z. Huang, H. Lai, R. Gai, Y. Du, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2006**, 305, 448–451
- [16] H. Cui, M. Zayat, D. Levy, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2005**, 35, 175–181,

- [17] S. K. Durrani, S. Z. Hussain, K. Saeed, Y. Khan, M. Arif, N. Ahmed, *Turkish Journal of Chemistry*, **2012**, 36, 111
- [18] D. Zákutná, A. Repko, I. Matulková, D. Nižňanský, A. Ardu, C. Cannas, A. Mantlíková, J. Vejpravová, *Journal of Nanoparticle Research*, **2014**, 16, 2251, doi 10.1007/s11051-014-2251-3
- [19] D. P. Dutta, J. Manjanna, A. K. Tyagi, *Journal of Applied Physics*, **2009**, 106, 043915A
- [20] C. Rath, P. Mohanty, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **2011**, 24, 629
- [21] R. K. Singh, A. Yadav, A. Narayan, A. K. Singh, L. Verma, R. K. Verma, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2012**, 107, 197
- [22] Z. Tian, S. Huang, S. Yuan, J. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 574, 131–135
- [23] A. Mantlikova, J. PoltieroVa Vejpravova, P. Holec, J. Plocek, D. Niznansky , *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **2011**, 18, 032022
- [24] Hutlova A, Niznansky D, Plocek J et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2003**, 26, 473
- [25] P. Brazda, D Niznansky, J. Rehspringer, J. PoltieroVa Vejpravova, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2009**, 51, 78–83
- [26] E. Fadeyev, S. Smola, O. Snurnikova, O. Korovin, N. Rusakova, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2013**, 68, 479–487
- [27] J. D. Wright, *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*, CRC Press, **2011**, ISBN-10: 9056993267
- [28] L. L. Hench, J. K. West, *Chemical Reviews*, **1990**, 90, 33-72.
- [29] G. D. Rieck, J. J. M. Thijssen, *Acta Crystallographica*. **1968**, B24, 982-983
- [30] M. Gateshki, V. Petkov, S. K. Pradhan, T. Vogt, *Journal of Applied Crystallography*, **2005**, 38, 772-779
- [31] E. J. Palin, R. J. Harrison, *American Mineralogist*, **2007**, 92, 1334 - 1345
- [32] Kurt E. Sickafus, John M. Wills, *Journal of the American Ceramic Society*, **1999**, 82 (12), 3279–92
- [33] A. Miszczyk, K. Darowicki, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **2011**, 58(1), 13 - 21 , doi: 10.1108/00035591111097657
- [34] Invitation to the SEM World,
<http://www.jeolusa.com/RESOURCES/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/Default.aspx?EntryId=257>

- [35] Xiandeng Hou and Bradley T. Jones, R. A. Meyers (Ed.), Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 9468–9485
- [36] V. Valvoda, M. Polcarová, P. Lukáč, *Základy strukturní analýzy*, Karolinum, Praha, **1992** ISBN 80- 7066-648-X
- [37] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction Theory and Practice*, RSC Publishing, ISBN: 978 0 85404 231 9
- [38] P. Brázda „Preparation of Fe₂O₃/SiO₂ Nanocomposites from Molecular Precursor by the Sol-Gel Method and the Doping of Iron(III) by Trivalent Metal Cations" doktorská práce, Univerzita Karlova v Praze, **2009**
- [39] Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B*, **1993**, 192, 55-69
- [40] B. Ore, R. Ješe, U. L. Štangar, J. Grdadolnik, M. Puchberger, *Journal of non- Crystalline solids*, **2005**, 351, 530-549
- [41] S. W. Schmidt, T. Christ, Ch. Glockner, M. K. Beyer, H. Clausen-Schaumann, *Langmuir*, **2010**, 26 (19), 15333- 15338, doi: 10.1021/la 102435f
- [42] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemie prvků II.*, Informatorium Praha, **1993**, ISBN: 80-85427-38-9
- [43] K. Yamamoto, K. Ohashi, *Buletin of the chemical society of Japan*, **1976**, 49 (9), 2433-2436
- [44] Thompson, Cox and Hastings, *Journal of Applied Crystallography*, **1987**, 20, 79
- [45] H. ST. C. O'NEILL, *Mineralogical Magazine*, **2003**, 67(3), 547–554
- [46] J. Jankowski, G. Thomas, L. Perier Camby, *Solid State Ionics*, **1997**, 101-103, 1321-1326
- [47] A. Malecki, B. Malecka, R. Gajerski, S. Labus, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2003**, 72, 135-144
- [48] T. Ungar, *Advanced Engineering Materials*, **2003**, 5, 5, doi: 10.1002/adem.20031 0086

Použité zkratky

APTMS	(3-aminopropyl)trimethoxysilan
EDS	Energo disperzní spektroskopie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
EDTA-DA	dianhydrid kyseliny ethylendiamintetraoctové
FWHM	šířka v polovině výšky píku
HR	režim vysokého rozlišení v transmisní elektronové mikroskopii
ICP-AES	Atomová emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
SAED	Elektronová difrakce z vybrané oblasti
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TEOS	tetraethoxysilan
TMOS	tetramethoxysilan
WDS	Vlnově disperzní spektroskopie