

C2062 – Anorganická chemie II

Moderní anorganická a materiálová chemie

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

IUPAC Periodic Table of the Elements

Key: atomic number, Symbol, name, (pronunciation), (element group), (transition element group)

1 H Hydrogen (1.0078, 1.0082)																	18 He Helium 4.0026	
3 Li Lithium (6.941, 6.941)	4 Be Beryllium 9.0122															10 Ne Neon 20.180		
11 Na Sodium (22.989, 22.991)	12 Mg Magnesium (24.304, 24.307)															16 S Sulfur (32.06, 32.07)	17 Cl Chlorine (35.45, 35.45)	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.799	
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.906	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.91	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.87	48 Cd Cadmium 112.41	49 In Indium 114.82	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.76	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29	
55 Cs Cesium 132.91	56 Ba Barium 137.33	57-71 f-block	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium 209	85 At Astatine 210	86 Rn Radon 222	
87 Fr Francium 223	88 Ra Radium 226	89-103 f-block	104 Rf Rutherfordium 261	105 Db Dubnium 262	106 Sg Seaborgium 263	107 Bh Bohrium 264	108 Hs Hassium 265	109 Mt Meitnerium 266	110 Ds Darmstadtium 267	111 Cn Copernicium 268	112 Nh Nihonium 269	113 Fl Flerovium 270	114 Mc Moscovium 271	115 Lv Livermorium 272	116 Ts Tennessine 273	117 Og Oganesson 274		

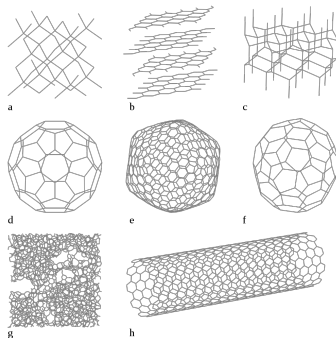


57 La Lanthanum 138.91	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.91	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 145	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.96	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.93	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93	70 Yb Ytterbium 173.05	71 Lu Lutetium 174.97
89 Ac Actinium 227	90 Th Thorium 232.04	91 Pa Protactinium 231.04	92 U Uranium 238.03	93 Np Neptunium 237	94 Pu Plutonium 244	95 Am Americium 243	96 Cm Curium 247	97 Bk Berkelium 247	98 Cf Californium 251	99 Es Einsteinium 252	100 Fm Fermium 257	101 Md Mendelevium 258	102 No Nobelium 259	103 Lr Lawrencium 260

- ▶ Materiálová chemie se zabývá:
 - ▶ syntézou a optimalizací syntézy materiálů
 - ▶ vlastnostmi materiálů
 - ▶ studiem reakčních mechanismů
 - ▶ charakterizací produktů
- ▶ Mimo samotné syntézy sem patří i výpočtová chemie.

2D Materiály

- 0D Kvantové tečky (nanokrystaly), kulovité molekuly, např. fullereny.
- 1D Jeden rozměr výrazně převažuje nad zbylými, které jsou blízké nule, např. nanotrubičky.
- 2D Monoatomické vrstvy.
- 3D Bulkové materiály.



Allotropní modifikace uhlíku.¹

¹Zdroj: Andel/Commons

2D Materiály

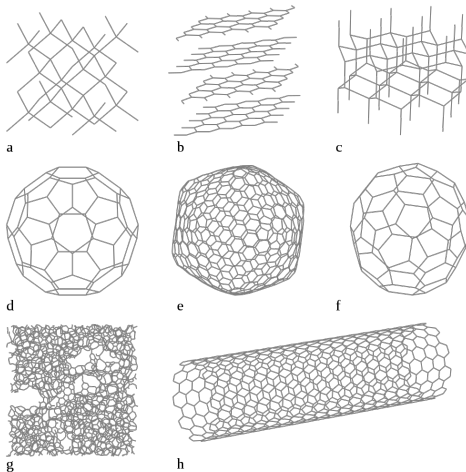
- ▶ Počátek studia 2D materiálů se datuje k roku 2004, kdy byl poprvé připraven grafen mechanickou exfoliací grafitu.²
- ▶ 2D materiály jsou velmi důležité pro moderní elektroniku:
 - ▶ Nanoelektronika
 - ▶ Optoelektronika
 - ▶ Flexibilní elektronické obvody
- ▶ V současnosti známe více než 50 druhů 2D materiálů, převážně jde o oxidy, chalcogenidy a dichalcogenidy (TMD – Transition Metals Dichalcogenides):
 - ▶ CuO, FeO, SnO, ZnO, MoS₂, WS₂, MoSe₂, WSe₂



Flexibilní displej.³

²Exploring Two-Dimensional Materials toward the Next-Generation Circuits: From Monomer Design to Assembly Control

³Zdroj: Plastic Logic/Commons



Allotropické modifikace uhlíku.⁴

⁴Zdroj: mstroeck/Commons

- ▶ Někdy se označuje jako kyselina grafitová. Skládá se z uhlíku, kyslíku a vodíku, jejich poměr je proměnný.
- ▶ Poprvé byl připraven roku 1859 reakcí grafitu s chlorečnanem draselným a dýmavou kyselinou dusičnou.⁵
- ▶ V roce 1957 byla vyvinuta bezpečnější a účinnější metoda oxidace označovaná jako *Hummerova metoda*. Jako oxidační činidlo je využívána směs koncentrované kyseliny sírové, dusičnanu sodného a manganistanu draselného.⁶
- ▶ Struktura oxidu grafitu je závislá na metodě přípravy a stupni oxidace. Zachovává si vrstevnatý charakter grafitu, ale vzdálenost mezi rovinami je zhruba dvakrát vyšší než u grafitu.
- ▶ Je hydrofilní a snadno se hydratuje stykem s vodou nebo vodní parou.

⁵On the atomic weight of graphite

⁶Preparation of Graphitic Oxide

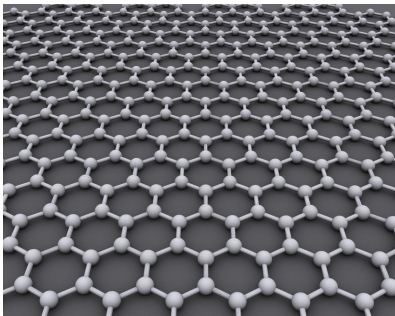
- ▶ Monovrstva tvořená sp^2 uhlíky.
- ▶ Poprvé byl připraven v roce 2004 exfoliací grafitu pomocí lepící pásky.⁷ V roce 2010 byla za tento objev udělena Nobelova cena za fyziku.⁸
- ▶ V roce 2008 byl grafen nejdražším materiálem světa, 1 cm^2 stál zhruba \$100 000 000.
- ▶ V roce 2009 klesla cena na \$100/ cm^2 . Příčinou poklesu ceny byla optimalizace exfoliačních metod pro velkoobjemovou syntézu a k vývoji CVD metody výroby grafenu.
- ▶ Grafen je 200× pevnější než ocel, zároveň je ale i tvrdší a lehčí.
- ▶ Pohyblivost elektronů v grafenu je řádově vyšší než v křemíku, proto by mohl být výhodný pro konstrukci čipů.
- ▶ V závislosti na struktuře může vystupovat jako izolant, polovodič, vodič i supravodič.

⁷Nobelovu cenu za fyziku dostali vědci za výzkum supertenkého uhlíku

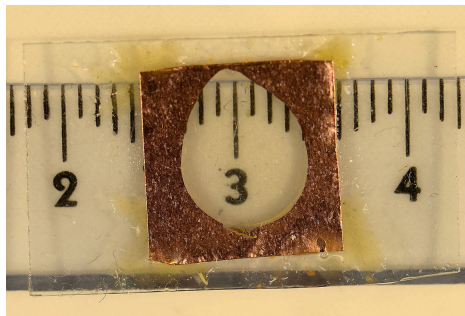
⁸The Nobel Prize in Physics 2010

2D Materiály

Uhlík



Grafenová vrstva.⁹



Grafen připravený CVD na měděném substrátu.¹⁰

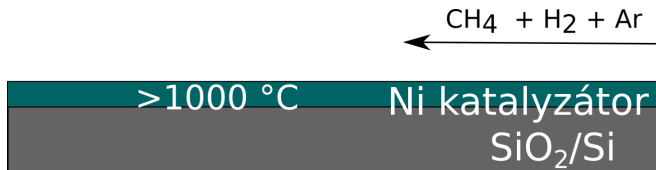
⁹Zdroj: AlexanderAIUS/Commons

¹⁰Zdroj: Tavo Romann/Commons

2D Materiály

Uhlík

- ▶ Chemické vazby jsou pouze ve vrstvách, interakce mezi vrstvami jsou velmi slabé.
- ▶ Vykazuje vysokou tepelnou i elektrickou vodivost. Elektrony mohou dosahovat až relativistických rychlostí.
- ▶ Vykazuje výjimečné mechanické vlastnosti.
- ▶ Grafen se vyrábí exfoliací grafitu, tato metoda poskytuje kvalitní grafen, ale v malém množství.
- ▶ Větší množství lze připravit exfoliací pomocí ultrazvuku ve vodném roztoku se surfaktantem.
- ▶ Kvalitní vrstvy lze připravit pomocí metody CVD (Chemical Vapor Deposition).



- ▶ Pokud na sebe umístíme dvě vrstvy grafenu a pootočíme je o $1,1^\circ$ získáme supravodič s kritickou teplotou 1,7 K.¹¹
- ▶ Podobně se chová i trojvrstva grafenu.¹²
- ▶ Dalším výzkumem se objevilo, že je možné elektrické vlastnosti grafenu ladit tak,¹³ že se grafen může chovat jako izolant i supravodič.¹⁴
- ▶ Pohyblivost elektronů v grafenu je $15\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, což je o tři řády více než u běžných kovů.

¹¹Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices

¹²Trilayer graphene shows signs of superconductivity

¹³Physicists create tunable superconductivity in twisted graphene “nanosandwich”

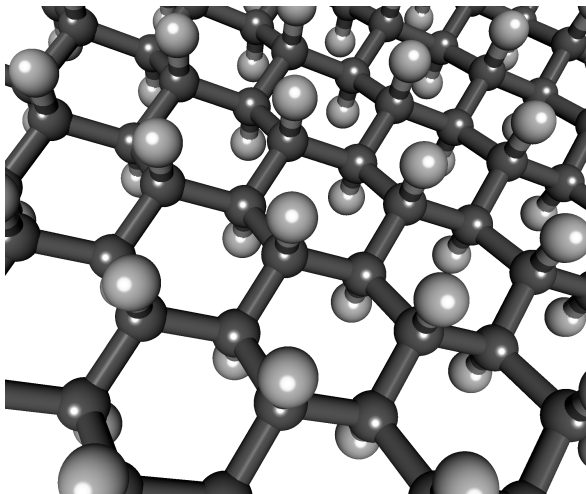
¹⁴Insulator or superconductor? Physicists find graphene is both

- ▶ Chemie grafenu je poměrně mladá, stále existuje spousta neprozkoumaných oblastí.
- ▶ Derivatizací grafenu můžeme docílit:
 - ▶ vzniku zakázaného pásu a můžeme i ovlivňovat jeho velikost
 - ▶ změny rozpustnosti v různých rozpouštědlech
 - ▶ změny mechanických a elektrických vlastností, které umožní konstrukci nových elektronických prvků.
- ▶ Hydrogenace vede ke změně hybridizace atomů uhlíku na sp^3 , čímž je narušen rovinný charakter vrstvy a taky její vodivost. Lze ji provést vodíkovým plazmatem.
- ▶ Úplnou hydrogenací získáme grafan $(CH)_x$,¹⁵ jeho žíháním v atmosféře argonu získáme zpět opět grafen.
- ▶ Asi nejpoužívanějším derivátem grafenu je *grafenoxid*, vznikající oxidací a následnou exfoliací grafitu.

¹⁵Graphane yields new potential

2D Materiály

Uhlík

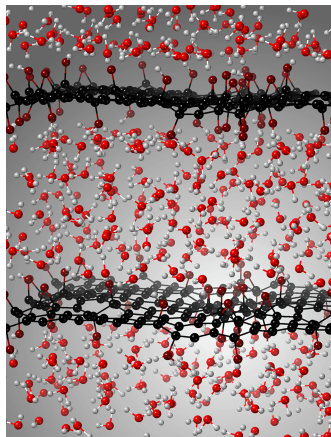


Grafan.¹⁶

2D Materiály

Uhlík

- ▶ Oxidovaná forma grafenu. Kromě uhlíku obsahuje i kyslík a vodík – hydroxylové, karbonylové, karboxylové a epoxidové skupiny.
- ▶ Je hydrofilní, dobře se váže s oxidickými materiály.
- ▶ Struktura a vlastnosti jsou závislé na metodě přípravy.
- ▶ Hummerova metoda – oxidace grafitu pomocí směsi $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$.
- ▶ Vzniklý oxid grafitu je exfoliován, nejčastěji ultrazvukem.
- ▶ Oxidaci lze provést i pomocí oxidu chromového (CrO_3).

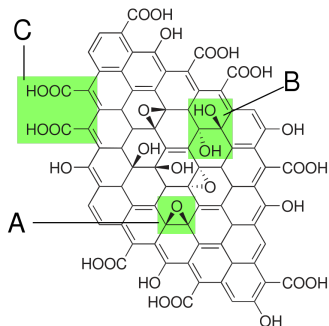


Grafenoxid ve vodě.¹⁷

¹⁷Zdroj: Marie-Laure Bocquet/Commons

2D Materiály

Uhlík



Možná struktura oxidu grafitu.¹⁸

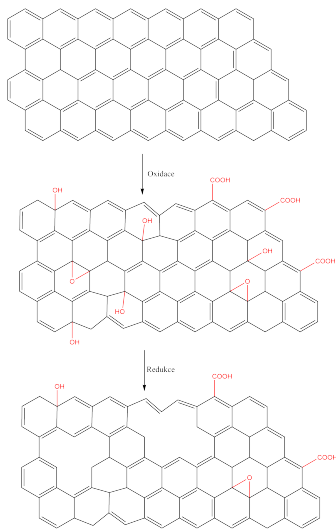
¹⁸Zdroj: Iridos/Commons

¹⁹Zdroj: Krischkrisch/Commons



Grafenoxid a jeho suspenze ve vodě.¹⁹

- ▶ Získává se redukcí grafenoxidu.²⁰
- ▶ Část kyslíkových skupin je zachována i po redukcí, proto jej nelze označit jako grafen.
- ▶ Redukcí dochází i ke vzniku poruch v grafenové síti.
- ▶ Částečně dochází k obnovení aromatického charakteru a tím i vodivosti.
- ▶ Jako redukovaadlo lze využít kyseliny askorbovou nebo citrónovou.



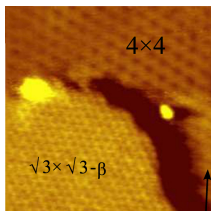
²⁰Reduced graphene oxide: an introduction

- ▶ Na začátku roku 2023 byla publikována příprava analogu grafenu, který je označován jako *grafulleren*.²¹
- ▶ Jde o 2D strukturu, místo uhlíku obsahuje molekuly fullerenu C_{60} .
- ▶ Byl připraven zahříváním směsi C_{60} a hořčíku v zatavené ampuli.²²
- ▶ Získané krystaly měly složení $(Mg_4C_{60})_{\infty}$.
- ▶ Po odstranění hořečnatých iontů pomocí kyseliny chlorovodíkové nebo octové byl získán nový 2D allotrop uhlíku.

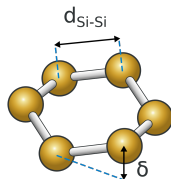
²¹A few-layer covalent network of fullerenes

²²Grafulleren – nový alotrop uhlíku

- ▶ 2D allotropickou formou křemíku je *silicen*.
- ▶ Podobně jako grafen se skládá z šestičlenných cyklů, ale ty nejsou planární.
- ▶ Poprvé byl připraven v roce 2010 epitaxním růstem na monokrystalu Ag(110) a Ag(111).²³
- ▶ Testuje se jako materiál pro výrobu FET tranzistorů.²⁴



STM snímek silicenu.²⁵



Základní jednotka silicenu.²⁶

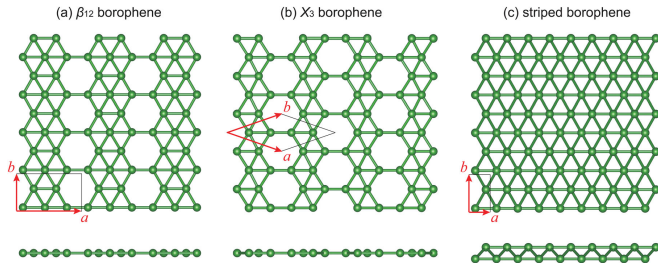
²³Silicene Structures on Silver Surfaces

²⁴První tranzistory z jednoatomové struktury křemíku

²⁵Zdroj: Junki Sone et al./Commons

²⁶Zdroj: Jozef Sivek/Commons

- ▶ 2D vrstva boru se označuje jako *borofen*.²⁷
- ▶ Bor má pouze tři elektrony, proto nedokáže vytvářet plástve jako grafen, ale vrstva je složena z trojúhelníků.
- ▶ Poprvé byl připraven v roce 2015 na stříbrném substrátu v ultra-vysokém vakuu.²⁸ Příprava byla inspirována syntézou silicenu.



Krystalová struktura borofenu.²⁹

²⁷Borofen

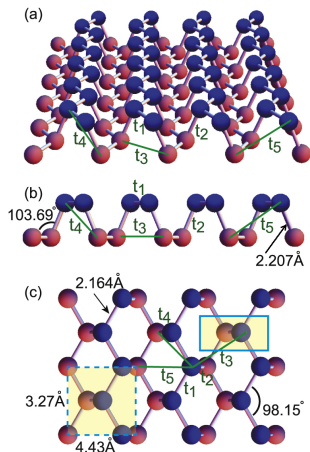
²⁸Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs

²⁹Zdroj: Stability and strength of atomically thin borophene from first principles calculations

2D Materiály

Fosfor

- ▶ 2D allotrop fosforu se označuje jako *fosforen*.
- ▶ Jde o monovrstvu černého fosforu.
- ▶ Poprvé byl připraven roku 2014 mechanickou exfoliací.³⁰
- ▶ Má výhodné vlastnosti pro konstrukci tranzistorů, solárních článků a flexibilních obvodů.



Struktura fosforenu.³¹

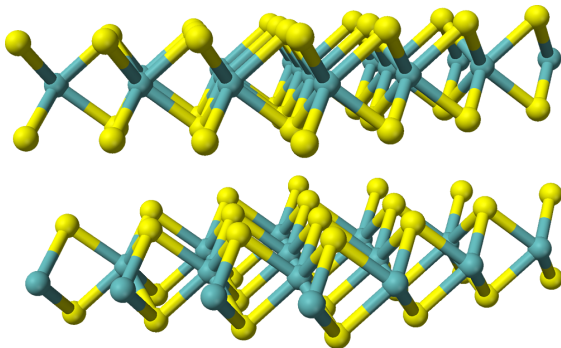
³⁰Phosphorene: Fabrication, Properties and Applications

³¹Zdroj: Topological origin of quasi-flat edge band in phosphorene

2D Materiály

Molybden

- ▶ Sulfid molybdeničitý, MoS_2 , má vrstevnatou strukturu.
- ▶ V přírodě se vyskytuje jako minerál molybdenit.
- ▶ V bulkovém stavu je diamagnetický a jde o nepřímý polovodič.³²



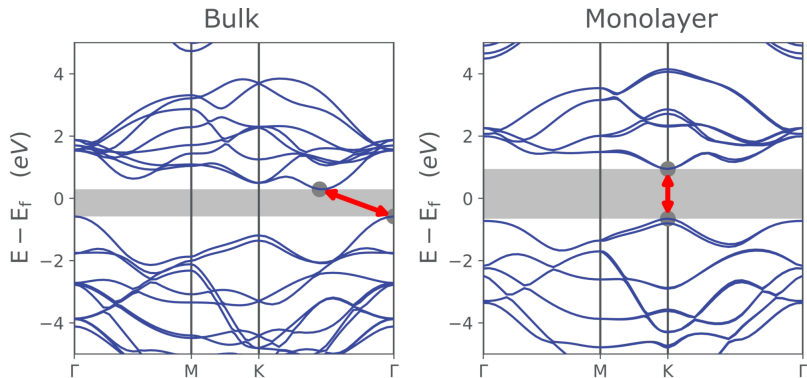
Struktura MoS_2 .³³

³²Přechod mezi pásy je spojen se změnou hybnosti, proto jde o nezářivé přechody.

2D Materiály

Molybden

- ▶ Podobně, jako v případě grafitu, můžeme i MoS_2 exfoliovat.
- ▶ Získáme tak 2D materiál, který má optoelektrické vlastnosti závislé na počtu a kvalitě vrstev.
- ▶ Pokud odstraníme interakce mezi vrstvami, získáme přímý polovodič se šířkou zakázaného pásu odpovídající červené barvě.³⁴



- ▶ Monovrstvy FeO byly poprvé připraveny už v roce 1988 epitaxním růstem na monokrystalu platiny(111).³⁵
- ▶ Místo platiny lze jako substrát využít palladium nebo zlato.
- ▶ Zdrojem železa byl tenký železný drát namotaný na wolframovém vlákně, které bylo odporově zahříváno.
- ▶ Oxidace monovrstvy železa pak probíhala pomocí kyslíku při teplotě 600 °C.
- ▶ Tyto filmy mají využití v elektronice a katalýze, např. pro hydrogenaci CO₂ nebo oxidaci CO.³⁶

³⁵Structure, composition and chemisorption studies of thin ordered iron oxide films on platinum (111)

³⁶Two-Dimensional Iron Oxide on Au(111): Growth Mechanism and Interfacial Properties

▶ Elektronika³⁷

- ▶ Senzory
- ▶ Flexibilní, nízkopříkonová elektronika
- ▶ Spintronika – využívá spinu elektronů k uchovávání, přenosu a zpracování informace³⁸

▶ Optoelektronika

- ▶ Detektory, emitory
- ▶ Fotonika
- ▶ Fotovoltaika³⁹
- ▶ Plasmonika

▶ Energetika

- ▶ Baterie
- ▶ Superkondenzátory⁴⁰
- ▶ Termoelektrické materiály⁴¹

³⁷2D materiály aneb grafen a jak to bylo dál

³⁸Spintronika

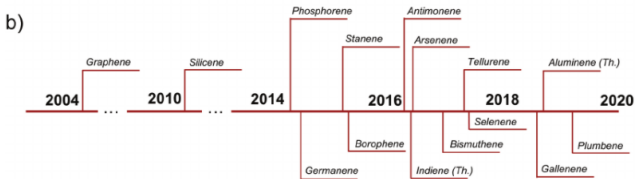
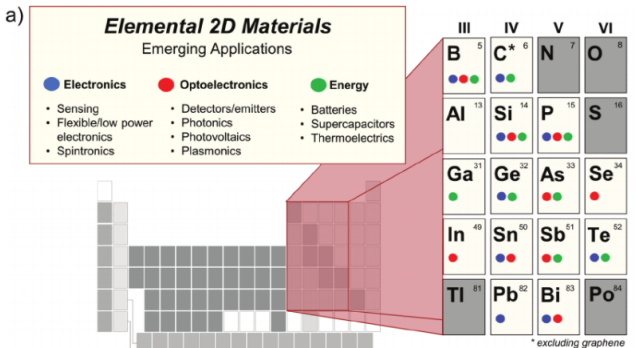
³⁹Kombinace 2D materiálů může vyvolat fotovoltaický jev

⁴⁰Grafen a polyanilin ve 2D jako cesta k superkondenzátorům pro elektromobilitu

⁴¹Study of thermoelectric properties of graphene materials

2D Materiály

Využití 2D materiálů



- ▶ 2D materiály lze kombinovat za vzniku heterostruktur, které mají významné vlastnosti pro budoucí aplikace.
- ▶ Dá se očekávat, že v dohledné době začnou nahrazovat křemík v elektronických aplikacích.
- ▶ Velkým problémem je masová výroba 2D materiálů, problematická je jak rychlost produkce a cena, tak reprodukovatelnost vlastností.
- ▶ Nejproblematictější je výroba krystalických 2D monovrstev o vysoké kvalitě.⁴²

2D Materiály

Využití 2D materiálů

- ▶ Zajímavé vlastnosti mají i kombinace 2D materiálů, např. MoS₂/grafit nebo MoS₂/h-BN.⁴³
- ▶ Tyto materiály mají velmi rozdílné mřížkové konstanty a díky tomu vykazují velmi nízký součinitel tření.⁴⁴
- ▶ Měřením bylo zjištěno, že činitel tření má hodnotu nižší než 10⁻⁶, což je nejnižší známá hodnota.⁴⁵
- ▶ Tyto materiály by mohly být velmi dobře využitelné např. v robotice při realizaci lineárního posuvu.⁴⁶

Materiál	Statický činitel	Dynamický činitel
Dřevo na dřevě	0,65	0,30
Pneumatika na ledě	0,15	–

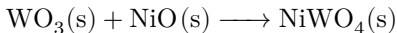
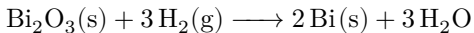
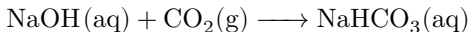
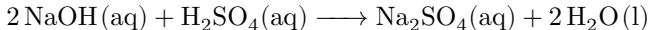
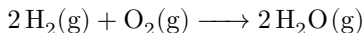
⁴³h-BN - hexagonální BN

⁴⁴Tisíc tun jednou rukou. Časopis Nature Materials publikoval práci o „superlubrikanu“ objeveném na FEL ČVUT v Praze

⁴⁵Ultra-low friction and edge-pinning effect in large-lattice-mismatch van der Waals heterostructures

⁴⁶2D materiály jsou maziva budoucnosti

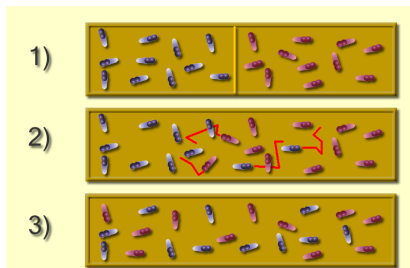
- ▶ **Chemická reakce** je děj, během kterého dochází k vzniku a zániku chemických vazeb.
- ▶ Podle fází reaktantů rozlišujeme *homogenní* a *heterogenní* reakce.



Chemické reakce

Difuze

- ▶ U homogenních reakcí je rychlost dána *difuzí*.
- ▶ Difuze je samovolný, neuspořádaný pohyb částic systému.
- ▶ Je způsobena gradienty, nejčastěji koncentračním a teplotním.
- ▶ Zákony popisující difuzi definoval v roce 1855 Adolf Fick.
- ▶ První Fickův zákon: $J = -D \frac{dc}{dx}$
- ▶ Druhý Fickův zákon: $\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}$
- ▶ J – difuzní tok; D – difuzní koeficient;



Ilustrace difuze.⁴⁷

Chemické reakce

Homogenní reakce

- ▶ $2 \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- ▶ Aby k reakci došlo, musí dojít k účinné srážce reagujících částic.
 - ▶ Energie částic
 - ▶ Vzájemná orientace



Typy reakcí.⁴⁸

⁴⁸Zdroj: Daniele Pugliesi/Commons

Chemické reakce

Reakce v pevné fázi

- ▶ Heterogenní reakce, jsou velmi pomalé, protože difuze je v pevném stavu obtížná.
- ▶ Reakce probíhá na hranicích zrn reaktantů, proto je nutné vycházet z jemných prášků.
- ▶ Zvýšení teploty způsobuje rychlejší reakci, běžně se využívají teploty okolo 1000 °C.
- ▶ Syntéza wolframanu: $\text{CaCO}_3 + \text{WO}_3 \xrightarrow{1200\text{ }^\circ\text{C}} \text{CaWO}_4 + \text{CO}_2$
- ▶ Syntéza spinelu: $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1300\text{ }^\circ\text{C}} \text{MgAl}_2\text{O}_4$



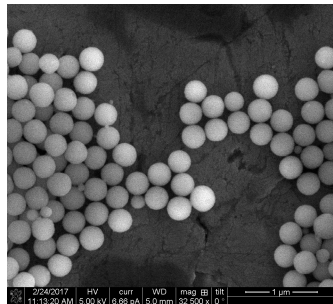
Laboratorní trubková pec.⁴⁹

⁴⁹Zdroj: Manuel Almagro Rivas/Commons

Chemické reakce

Reakce v pevné fázi

- ▶ Výchozí látky jsou smíseny, homogenizovány a rozemlety na jemný prášek.
- ▶ Vzniklá jemná směs je kalcinována ve vhodné atmosféře. Volba reakční atmosféry závisí na typu reakce.
- ▶ Po kalcinaci se zpravidla provede kontrola pomocí PXRD.
- ▶ Následuje zpracování produktu, např. lisování do tablet a další charakterizace.



SEM snímek MCM-48.⁵⁰

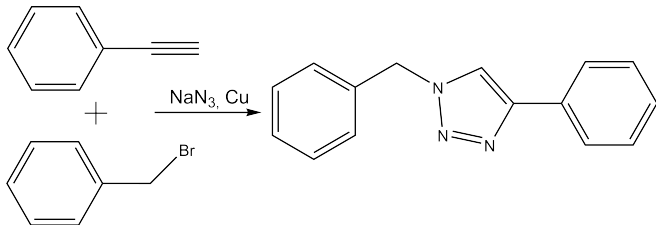


⁵⁰Zdroj: Monique Tso/Commons

Chemické reakce

Mechanochemie

- ▶ Reakce v pevné fázi, energie je dodávána mechanicky, nejčastěji mletím.
- ▶ Mletí může způsobit:
 - ▶ Zmenšení velikosti částic a tím i zvětšení povrchu.
 - ▶ Vznik dislokací a poruch v krystalickém materiálu.
 - ▶ Fázové transformace.
 - ▶ Chemické reakce.
- ▶ Mletí lze realizovat pomocí třecí misky a tlučku, to je vhodné pro rychlé procesy.
- ▶ U delších procesů se využívají kulové mlýny.



Chemické reakce

Mechanochemie

- ▶ Množství dodané energie lze ovlivnit dobou mletí a frekvencí.
- ▶ Důležitým faktorem je i materiál mlecích kamenů, čím vyšší hustota, tím lepší přenos energie.
 - ▶ Teflon, $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$
 - ▶ Karbid wolframu (WC), $15,6 \text{ g.cm}^{-3}$



Laboratorní kulový mlýn.⁵¹

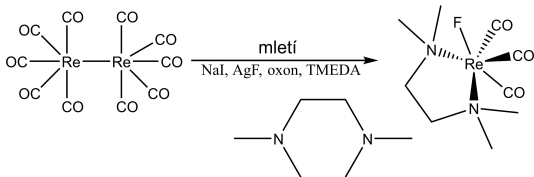
⁵¹Zdroj: Madmozza/Commons

⁵²Zdroj: Vyacheslav Bukharov/Commons



Průmyslový kulový mlýn.⁵²

- ▶ Jedním z příkladů využití mechanochemických reakcí je recyklace drahých kovů z katalyzátorů.⁵³



- ▶ Dále se také využívá pro izomeraci organických sloučenin (např. azobenzenu) nebo pro fázové změny anorganických látek.⁵⁴



⁵³Main group mechanochemistry: from curiosity to established protocols

⁵⁴Mechano-isomerization of azobenzene

Solvotermální reakce

- ▶ Tyto reakce probíhají v rozpouštědle, za teploty vyšší než je teplota varu rozpouštědla.
- ▶ *Hydrotermální syntézy* – probíhají prostředí přehřáté vody ($\epsilon_r = 81$), jde např. o krystalizaci křemene nebo *syntézu zeolitů*.
 - ▶ Směs kyseliny polykřemičité a síranu hlinitého zahříváme v autoklávu po dobu několika dnů na teplotu 160 °C.
- ▶ Poprvé byla hydrotermální syntéza realizována v roce 1840.
- ▶ V současnosti jde o jednu z hlavních metod výroby krystalů křemene, průmyslová produkce dosahuje více než 3000 tun ročně.
- ▶ *Hydrotermální krystalizace* – probíhá v teplotním gradientu, v místě s vyšší teplotou dochází k rozpouštění výchozího materiálu. Vzniklý nasycený roztok je konvekcí transportován do místa s nižší teplotou, kde dochází ke vzniku krystalizačních jader a růstu krystalů. Tímto způsobem lze pěstovat krystaly křemene, wolframanů, molybdátů a dalších materiálů.

Chemické reakce

Solvotermální reakce

- ▶ Ammonotermální syntézy – jako rozpouštědlo je využit amoniak (NH_3 , $T_v = -33,34\text{ °C}$, $\epsilon_r = 22$).
- ▶ Využívají se pro syntézy anorganických ternárních nitridů.

LiSi_2N_3	$\text{Si} + \text{LiN}_3$	700–800 °C	100–170 MPa	100 h
MgSiN_2	$\text{Mg} + \text{Si} + \text{KN}_3$	800 °C	100–170 MPa	125 h
LiGe_2N_3	$\text{Ge}_3\text{N}_4 + \text{Li}$	700 °C	150–230 MPa	100 h



Tlaková láhev s amoniakem.⁵⁵

⁵⁵Zdroj: Masur/Commons

Chemické reakce

Solvotermální reakce

- ▶ *Autokláv* – zařízení schopné udržet vysokou teplotu a tlak nutné pro průmyslové syntézy.
- ▶ Vyrábí se z nerezové oceli, nebo pro agresivnější prostředí z poniklované oceli.

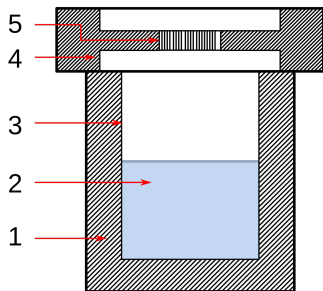


Schéma autoklávu.⁵⁶



Laboratorní autokláv.

⁵⁶Zdroj: Strikingdragon/Commons

Chemické reakce

Solvotermální reakce



Převoz autoklávu.⁵⁷

⁵⁷Zdroj: DLR/ Commons

Sol–gelová syntéza

- ▶ Homogenní syntéza, probíhá v roztoku, nejprve vzniká *sol*, který postupně polymeruje za vzniku *gelu*.
- ▶ Počátky se datují do roku 1824, kdy byl poprvé připraven SiCl_4 .⁵⁸
- ▶ V letech 1845–47 byla popsána gelace tetraethoxysilanu připraveného reakcí SiCl_4 s ethanolem.
- ▶ V letech 1931–1932 byly připraveny první aerogely.
- ▶ První patent byl udělen až v roce 1939, šlo o přípravu nátěrových filmů a povlaků.
- ▶ Od 80. let 20. století došlo k rozvoji sol-gelových metod a vývoji bezvodých sol-gelových procesů.
- ▶ V roce 1981 byla uspořádána první mezinárodní sol–gelová konference v Itálii, „International Workshop on Glasses and Glass Ceramics from Gels“.

⁵⁸History of the Sol–Gel Chemistry and Technology

Sol-gelová syntéza

- ▶ Nevýhodou reakcí v pevné fázi je potřeba vysoké teploty a heterogenní průběh. Je poměrně obtížné zaručit vznik požadovaného materiálu.
- ▶ Sol-gelová syntéza je vhodná pro přípravu např. oxidických, fosfátových a silikátových materiálů.
- ▶ Podle mechanismu rozlišujeme hydrolytickou a nehydrolytickou syntézu.
- ▶ Při syntéze vycházíme z roztoku prekursoru, který převedeme na sol (koloidní roztok) a ten necháme gelovat.
- ▶ Připravený gel můžeme dále sušit, příp. zpracovat jiným způsobem.



Chemické reakce

Sol-gelová syntéza

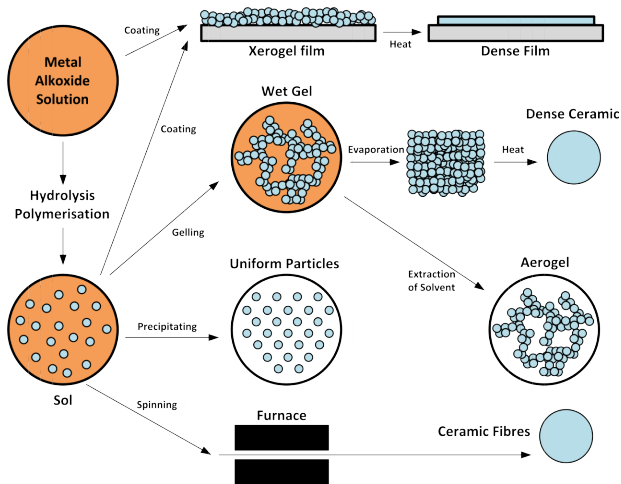
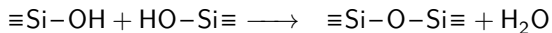
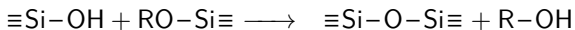
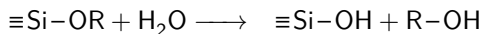
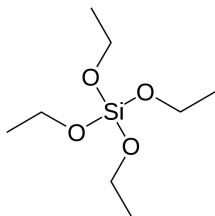


Schéma solgelové syntézy.⁵⁹

Chemické reakce

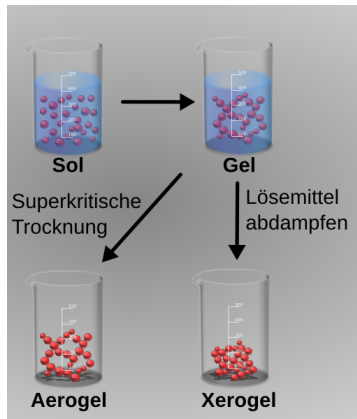
Sol-gelová syntéza

- ▶ Základem je hydrolýza prekurzorů za vzniku reaktivních OH skupin a jejich následná kondenzace.
- ▶ Klasickým příkladem je hydrolýza tetraethoxysilanu (TEOSu) za vzniku SiO_2 gelu.
- ▶ Probíhá v nejlépe v okyseleném roztoku ethanolu.



Chemické reakce

Sol-gelová syntéza



Příprava aerogelu a xerogelu.⁶⁰

⁶⁰Zdroj: Felix Kling/Commons

⁶¹Zdroj: NASA/Commons

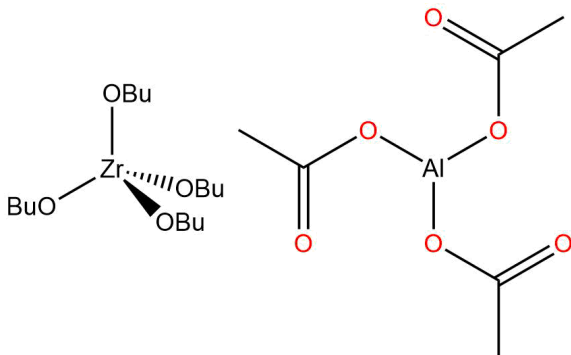


Izolační schopnosti aerogelu.⁶¹

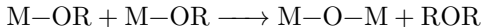
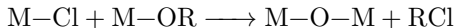
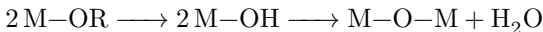
Chemické reakce

Sol-gelová syntéza

- ▶ Hydrolýza zpravidla probíhá velmi rychle a je obtížné ji kontrolovat. To přináší problémy hlavně při syntéze směsných oxidů, kdy dochází ke vzniku vícefázových systémů.
- ▶ Tyto problémy lze vyřešit přechodem do nevodných, aprotických rozpouštědel.
- ▶ Jako zdroj kyslíku se využívají ethery, estery, alkoholy, alkoxyd, ...



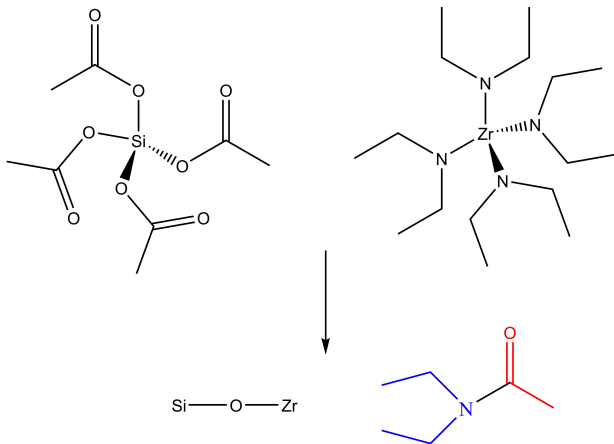
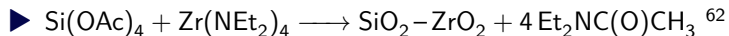
- ▶ Tyto reakce mohou probíhat dvěma mechanismy, buď dochází ke vzniku reaktivních hydroxylových skupin nebo k dochází ke kondenzačním reakcím za uvolnění malé organické molekuly, např. etheru nebo alkylhalogenidu.



- ▶ Vzniklý gel je následně možno zpracovávat různými způsoby - sušení, superkritické sušení, kalcinace, ...
- ▶ V závislosti na *stupni kondenzace*, může gel podléhat následným reakcím. Tento proces se označuje jako *stárnutí gelu*.

Chemické reakce

Sol-gelová syntéza



⁶²Skoda, D.; Styskalik, A.; Moravec, Z.; Bezdicka, P.; Pinkas, J. *J. Mater. Sci.* 2015, 50, 3371-3382

Chemické reakce

Sol-gelová syntéza



Suchý rukavicový box.⁶³

⁶³Zdroj: Rune.welsh/Commons

Chemické reakce

Sol-gelová syntéza



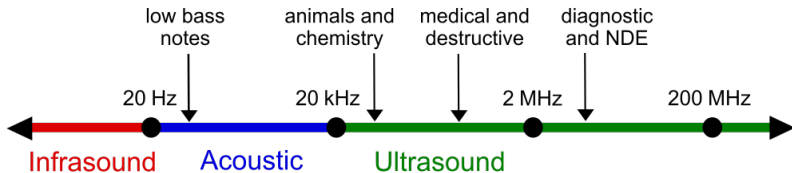
Vakuová linka.⁶⁴

⁶⁴Zdroj: Polimerek/Commons

Chemické reakce

Sonochemie

- ▶ Energie je dodávána pomocí ultrazvuku.⁶⁵
- ▶ Ultrazvuk je mechanické vlnění s frekvencí nad 20 kHz.
- ▶ Sonochemie využívá zvuk o frekvenci v intervalu 20 kHz–2 MHz.



Ultrazvuk.⁶⁶

⁶⁵Mechanochemistry and sonochemistry: concluding remarks

⁶⁶Zdroj: LightYear/Commons

- ▶ Sonochemické reakce probíhají v kapalném médiu.
- ▶ Ultrazvukové vlny způsobí periodický nárůst bublinek plynu, až do dosažení kritické velikosti.
- ▶ Poté dojde k tzv. *adiabatické kompresi*, kdy bublina zkolabuje a dojde k prudkému vzrůstu teploty a tlaku v místě kolapsu.
- ▶ Tento děj se označuje jako *kavitace*, lze jej podpořit probubláváním kapaliny plynem.
- ▶ Podle měření se teploty uvnitř kolabující bubliny pohybuje v rozmezí 5000-15 000 K a v okolní kapalině okolo 2000 K.

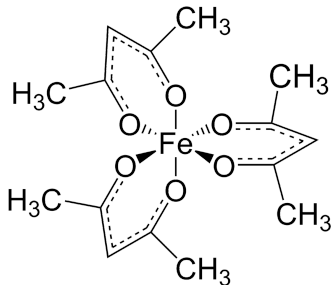
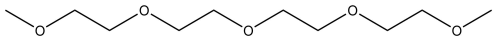


Kavitace.⁶⁷

- ▶ Přenos energie ovlivňuje několik faktorů:
 - ▶ Frekvence a výkon ultrazvuku.
 - ▶ Materiál a tvar vlnovodu, kterým se ultrazvuk zavádí do reakčního systému.
 - ▶ Rozpouštědlo, ve kterém reakce probíhá.
 - ▶ Aby mohlo dojít ke kavitaci, je nutná přítomnost poruch (bublinek) v kapalném médiu.
 - ▶ Během sonochemické reakce dochází k zahřívání reakční směsi, proto je nutné volit rozpouštědlo s dostatečně vysokou teplotou varu a nízkou tenzí par.
 - ▶ Pokud by došlo k varu rozpouštědla, kavitace by byla příliš intenzivní a bránila by šíření ultrazvuku.
 - ▶ Systém se zpravidla probublává inertním plynem, který usnadňuje tvorbu bublinek, např. Ar, N₂ nebo CO₂.

- ▶ Homogenní – reakce probíhá v kapalně fázové probublávané plynem, jde o téměř homogenní systém. Rozlišujeme tři místa, kde může dojít k reakci.
 - ▶ Vnitřní objem bubliny – obsahuje plyn, páry rozpouštědla a reaktantů. Teploty a tlaky jsou nejvyšší.
 - ▶ Rozhraní kapalina/plyn – nižší teplota, zpravidla vyšší koncentrace reaktantů.
 - ▶ Objem kapaliny.
- ▶ Heterogenní – obsahují plynnou, kapalnou i pevnou fázi.
 - ▶ Kolaps bublin neprobíhá symetricky, protože povrch pevné fáze brání proudění kapaliny.
 - ▶ Vznikají mikrotrysky, kapalina naráží na povrch pevných částic rychlostí až $400 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$.
 - ▶ Pevná látka může být reaktantem i katalyzátorem.
 - ▶ Tímto postupem lze připravit nanočástice kovů, slitin, oxidů, nitridů, atd.

- ▶ Příkladem reakce je příprava nanoskopického oxidu železitého tris(acetylacetonáto)železitého komplexu.
- ▶ Jako rozpouštědlo byl použit tetraethylenglykoldimethylether (tetraglym), teplota varu 275 °C.
- ▶ Doba sonikace byla 38 hodin při výkonu 375 W (2+2).
- ▶ Po reakci byl získán koloidní roztok oxidu železitého, pevný produkt byl izolován centrifugací.
- ▶ Velikost získaných částic byla 2-3 nm.



- ▶ Reakce v pevném i kapalném stavu, jsou spojeny s prudkým hořením.
- ▶ Klasickým příkladem je aluminotermie.
- ▶ $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$
- ▶ Metoda byla objevena roku 1971 v SSSR a později podrobněji zpracována v 80. letech v USA.
- ▶ Základem jsou prudké exotermní, až výbušné reakce.
- ▶ Pro realizaci těchto reakcí potřebujeme oxidační činidlo, palivo a dostatečně vysokou teplotu.

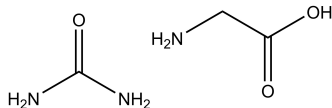


Hoření termitu.⁶⁸

⁶⁸Zdroj: Kingfisher/Commons

Spalovací syntéza

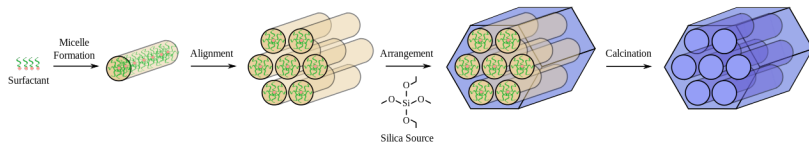
- ▶ Spalovací syntéza v roztoku – roztok dusičnanu kovu a vhodného paliva (močovina, glycin).
 - ▶ Příkladem je příprava nanoskopického Fe_2O_3 z dusičnanu železitého a glycinu.
 - ▶ Lze provést i jako jednoduchý laboratorní experiment.⁶⁹
- ▶ Při provádění spalovacích reakcí v pevném stavu se reaktanty zpravidla lisují do pelet, které se zapalují externím zdrojem, např. tepelným zdrojem, LASERem nebo pomocí mikrovln.
- ▶ Po zapálení se teploty pohybují zpravidla nad $1000\text{ }^\circ\text{C}$.



⁶⁹Solution combustion synthesis

Spalovací syntéza

- ▶ Tyto reakce poskytují jemné, nanoskopické prášky. Využívají se např. pro přípravu:
 - ▶ Nitridů: Si_3N_4
 - ▶ Karbidů: SiC , B_4C , TaC
 - ▶ Boridů: TiB_2 , ZrB_2
- ▶ Touto metodou lze připravit i strukturované, porézní materiály.
- ▶ Před spalováním se sol-gelovou metodou připraví gel, tvar molekulárních struktur určí použité templátovací činidlo, např. CTAB – hexadecyltrimethylammonium bromid.



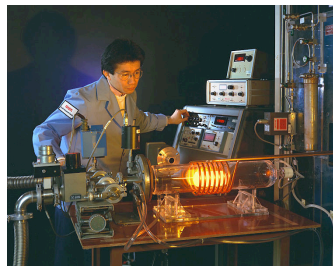
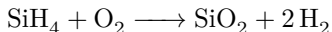
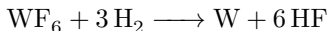
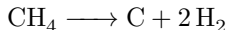
Syntéza MCM-41.⁷⁰

⁷⁰Zdroj: Hermann Luyken/Commons

Depoziční metody

CVD – Chemical Vapor Deposition

- ▶ Metoda přípravy tenkých vrstev, vláken a prášků.
- ▶ Principem metody je zplynění prekurzoru a jeho depozice na žhavený substrát.
- ▶ Na substrátu a v jeho okolí dochází k (zpravidla) tepelnému rozkladu prekurzoru(ů).
- ▶ Nejčastěji se setkáváme s pyrolytickými, redukčními, disproportionačními a oxidačními procesy.



CVD aparatura.⁷¹

⁷¹Zdroj: NASA/Commons

Depoziční metody

CVD – Chemical Vapor Deposition

- ▶ CVD – Chemical Vapor Deposition
- ▶ MOCVD – Metal-Organic CVD
- ▶ PECVD – Plasma Enhanced CVD
- ▶ APCVD – Atmospheric Pressure CVD
- ▶ LPCVD – Low Pressure CVD
- ▶ UHVCVD – Ultra High Vacuum CVD



- ▶ Elementární analýza
- ▶ Multinukleární NMR spektroskopie v pevném a kapalném stavu
- ▶ Infračervená a Ramanova spektroskopie
- ▶ Povrchová analýza
- ▶ Termická analýza
- ▶ Mikroskopie
- ▶ Dynamický rozptyl světla – DLS

Charakterizace připravených materiálů

NMR

- ▶ Sledujeme absorpci radiofrekvenčního záření vzorkem, který je umístěn v magnetickém poli.
- ▶ Vzorek je nejčastěji kapalný, ale lze měřit i pevné látky a plyny.
- ▶ Jde o důležitou metodu v chemické a strukturní analýze.
- ▶ Vyžaduje silné magnetické pole, proto se nejčastěji využívá supravodivých magnetů.

Charakterizace připravených materiálů

NMR

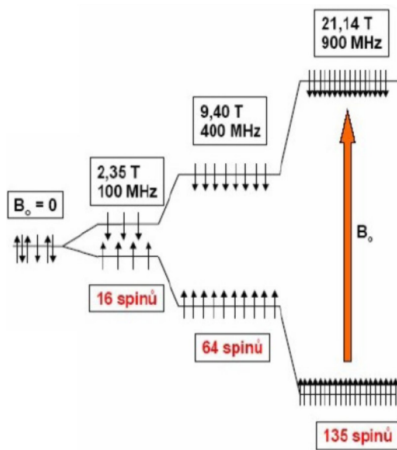
- ▶ Atomové jádro se skládá z protonů a neutronů.
- ▶ Obě částice mají spin $\pm \frac{1}{2}$.
- ▶ Jaderný spin je roven součtu spinů všech nukleonů.
- ▶ V NMR jsou aktivní pouze jádra s *nenulovým jaderným spinem*.
- ▶ Nejčastěji se využívají jádra se spinem $\frac{1}{2}$, např. ^1H , ^{13}C , ^{19}F nebo ^{31}P .
- ▶ Bez vlivu vnějšího magnetického pole mají všechny orientace jaderného spinu stejnou energii.
- ▶ Pokud ale vložíme jádro do magnetického pole, získáme systém hladin o různých energiích.
- ▶ Pokud na tento systém působíme radiofrekvenčním zářením, může dojít k absorpci energie a excitaci spinu na vyšší energetickou hladinu.
- ▶ Poté pozorujeme návrat spinu a původní hladinu a emisi absorbované energie, kterou následně snímáme.

Běžná jádra využívaná v NMR

Jádro	Zast. [%]	Spin	Jádro	Zast. [%]	Spin
^1H	99,985	1/2	^{29}Si	4,683	1/2
^2H	0,0115	1	^{31}P	100,000	1/2
^{11}B	80,1	3/2	^{51}V	99,750	6
^{13}C	1,07	1/2	^{63}Cu	69,17	3/2
^{19}F	100,000	1/2	^{77}Se	7,63	1/2
^{27}Al	100,000	5/2	^{89}Y	100,000	1/2

Charakterizace připravených materiálů

NMR

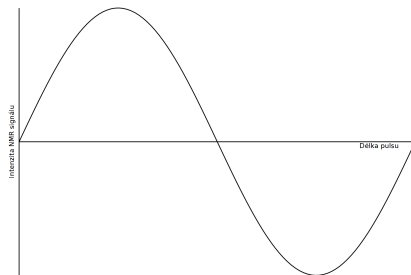


Rozdělení spinů na hladinách v závislosti na síle magnetického pole

Charakterizace připravených materiálů

NMR

- ▶ FT-NMR využívá k excitaci jaderných spinů radiofrekvenční pulsy.
- ▶ Ty excitují všechna měřená jádra, např. protony, najednou.
- ▶ Pulsy sklápí vektor magnetizace a způsobují jeho precesi.
- ▶ Délka pulsů se pohybuje v řádu μs .
- ▶ Čím je puls delší, tím je větší i sklápěcí úhel.



Charakterizace připravených materiálů

NMR

B_0 [T]	1H [MHz]	^{13}C [MHz]
1,41	60	15,1
2,35	100	25,15
7,05	300	75,4
11,74	500	125,7
14,09	600	150,9
16,44	700	176,05
19,97	850	213,78
22,32	950	238,94
28,2	1200	318,59

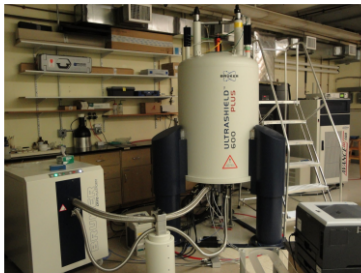


NMR sondy

- ▶ Hlavní funkcí je excitace spinového systému a snímání odezvy.
- ▶ Obsahují lockovací kanál.
- ▶ Udržují stabilní teplotu vzorku.
- ▶ Často obsahují také gradientovou cívku(y) pro experimenty využívající pulsní gradienty magnetického pole.
- ▶ Podle konstrukce se dělí:
 - ▶ Teplé sondy
 - ▶ Kryosondy
 - ▶ Průtočné sondy
 - ▶ Nanosondy

Charakterizace připravených materiálů

NMR



Teplé sondy (nahore) a kryosondy (dole)

Charakterizace připravených materiálů

NMR

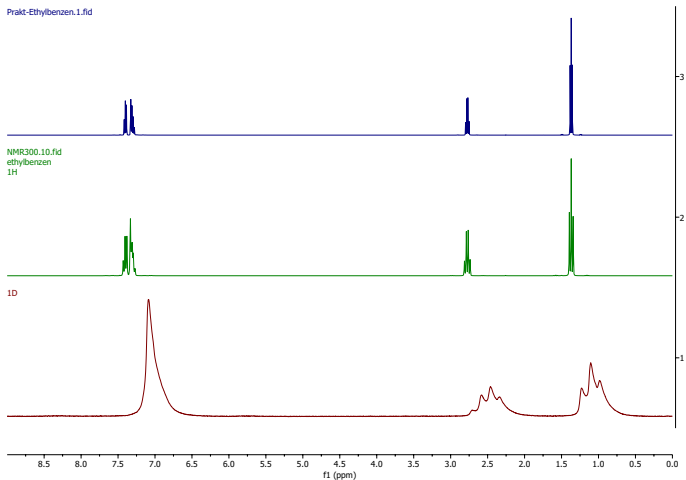
- ▶ Izolovaná jádra stejného izotopu budou v magnetickém poli rezonovat při stejné frekvenci.
- ▶ Pokud uvažujeme molekuly, je každé jádro ovlivněno také lokálními magnetickými poli, které jsou generovány vazebnými elektrony. Tím dochází ke změně rezonanční frekvence daného jádra.
- ▶ Změna je dána tzv. chemickým okolím pozorovaného jádra a nazývá se *chemický posun*. Označuje se δ a je dán vztahem:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{TMS}}{\nu}$$

- ▶ ν_{TMS} je rezonanční frekvence standardu, ν je rezonanční frekvence signálu.
- ▶ Chemický posun je bezrozměrný, jelikož se jedná o velmi malé hodnoty, udává se v ppm.
- ▶ Chemický posun je, na rozdíl od rezonanční frekvence, nezávislý na hodnotě vnějšího magnetického pole.

Charakterizace připravených materiálů

NMR

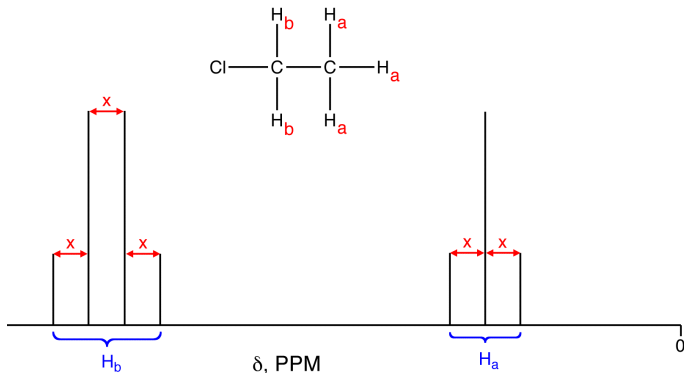


^1H NMR spektrum ethylbenzenu změřeni při 60, 300 a 500 MHz

Charakterizace připravených materiálů

NMR

- ▶ Pokud je v molekule více NMR aktivních jader, může docházet k jejich vzájemné interakci. Síla této interakce je dána hlavně počtem vazeb, které jádra oddělují.
- ▶ Velikost interakční konstanty je nezávislá na intenzitě magnetického pole.

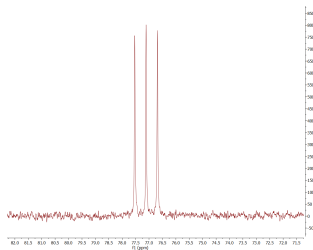


Charakterizace připravených materiálů

NMR

- Pro jádra se spinem 1, např. ^2H (D), musíme použít jinou variantu Pascalova trojúhelníku.

$n = 0$												1														
$n = 1$												1	1	1												
$n = 2$													1	2	3	2	1									
$n = 3$														1	3	6	7	6	3	1						
$n = 4$															1	4	10	16	19	16	10	4	1			
$n = 5$																1	5	15	30	45	51	45	30	15	5	1

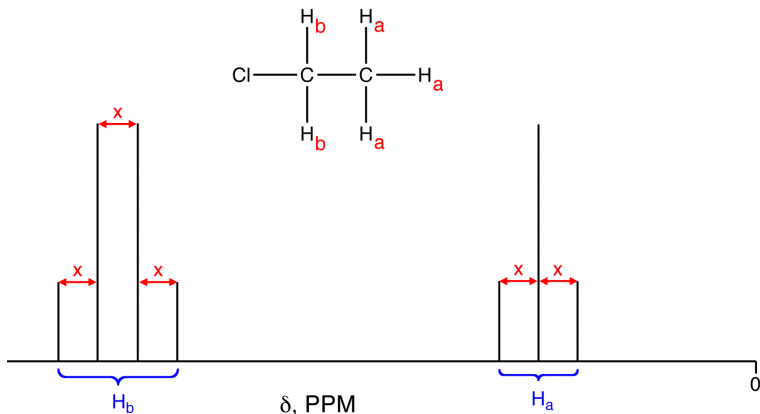


^{13}C NMR CDCl_3 , štěpení je způsobeno interakcí ^2H - ^{13}C

Charakterizace připravených materiálů

NMR

- Velikost interakce se vyjadřuje pomocí interakční konstanty, která se označuje písmenem J . Pro přesnější popis interakce se využívá indexů, např. interakci mezi atomy vodíku v ethanolu (přes tři vazby H-C-C-H) vyjádříme ${}^3J_{HH}$. Její velikost se udává v Hz.

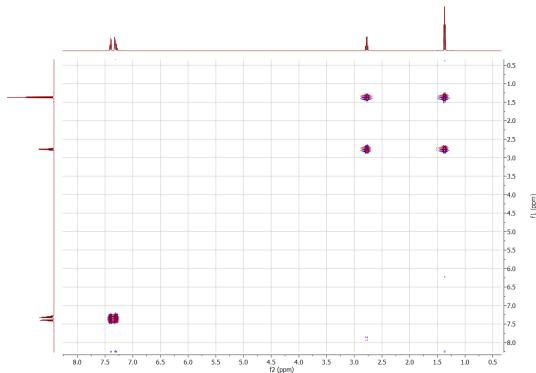


- ▶ Štěpením signálů spektra je důležitou informací pro strukturní analýzu, zároveň ale zhoršuje poměr signál/šum.
- ▶ Pro potlačení štěpení se používá tzv. decoupling, kdy kontinuálně ozařujeme dekaplovaná jádra. Tím dojde k potlačení štěpení.
- ▶ Ztratíme ale informaci o kvantitativním složení vzorku, protože intenzita signálu v dekaplovaném spektru není úměrná koncentraci.
- ▶ Gated decoupling – neozářujeme během akvizice, nedojde k potlačení NOE.
- ▶ Inverse-gated decoupling – ozařujeme pouze během akvizice, vhodné pro jádra se záporným gyromagnetickým poměrem – ^{15}N , ^{29}Si .

Charakterizace připravených materiálů

NMR

- ▶ Pro složitější molekuly už nemusí být 1D NMR spektrum čitelné.
- ▶ Rozlišení se dá zvýšit silnějším magnetickým polem.
- ▶ Lepší cestou je přechod na NMR experimenty ve dvou a více dimenzích.
- ▶ V dnešní době se rutinně využívá 2D a 3D NMR.



^1H - ^1H COSY NMR

Charakterizace připravených materiálů

NMR

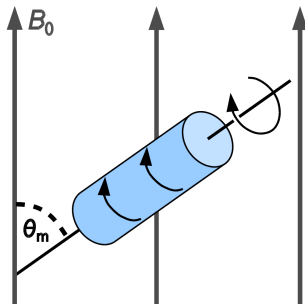
- ▶ Využívají se tenkostěnné skleněné kyvety, které se umísťují do plastových nebo keramických rotorků. Průměr kyvet je nejčastěji 3, 5 nebo 10 mm.
- ▶ Pro měření je nutné připravit roztok měřené látky v deuterovaném rozpouštědle. Signál ^2H (D) se používá k lockování vzorku.
- ▶ Vzorky reakčních směsí se často měří v koaxiálním uspořádání, kdy se kyveta se vzorkem vloží do kyvety s deuterovaným rozpouštědlem.
- ▶ Signál deuterovaného rozpouštědla lze využít i jako standard ke kalibraci spektra.



Charakterizace připravených materiálů

NMR

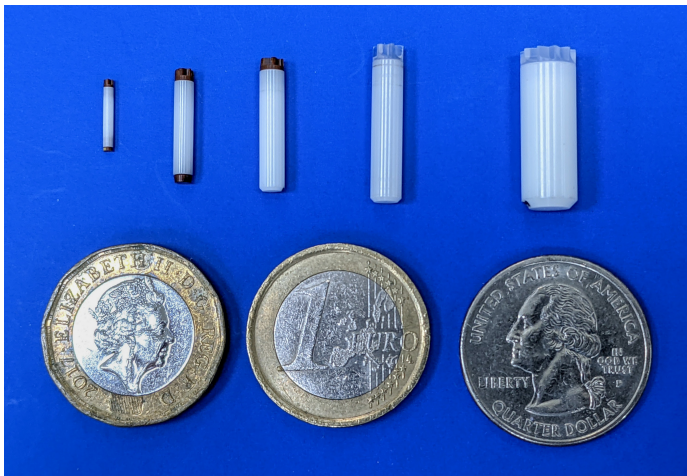
- ▶ MAS NMR - Magic Angle Spinning.
- ▶ Vzorek je napěchován do keramického rotoru a rotuje pod úhlem $54,7^\circ$ ($\cos^2 \theta_m = \frac{1}{3}$, magický úhel).
- ▶ Rotace při rychlostech 0-130 kHz.
- ▶ Pro měření málo citlivých jader se využívá cross-polarizace.



Magický úhel.⁷²

Charakterizace připravených materiálů

NMR

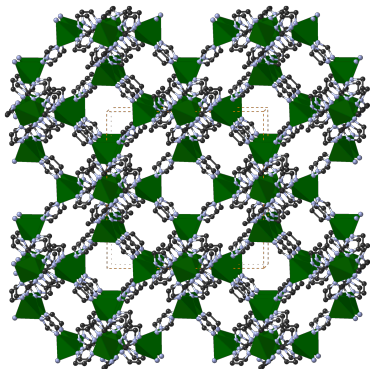


Rotorky pro MAS NMR.⁷³

⁷³Zdroj: Thomas Kress/Commons

Povrchová analýza

- ▶ Skupina metod pro stanovení měrného povrchu a porosity materiálů.
- ▶ **Měrný povrch** - povrch materiálu vztahený na jednotku hmotnosti.
- ▶ **Rtuťová intruzní porozimetrie** – založena na vtačování rtuti do pórů. Používá se pro stanovení pórů o velikostech od 4 nm do stovek mikrometrů.
- ▶ **Plynová porozimetrie** – sorpce plynu na povrch vzorku. Používá se pro stanovení pórů o velikostech od 0,33 nm do stovek nanometrů.

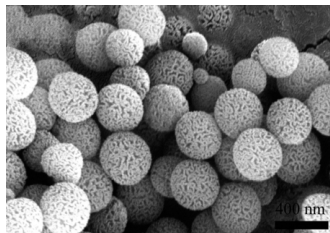


Charakterizace připravených materiálů

Povrchová analýza

Měrný povrch je důležitou charakteristikou katalyzátorů, sorpčních materiálů, apod.

Materiál	SA [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]
MOF	7140
Grafen	2700
Aktivní uhlí	500–3000
MCM-41 (SiO_2)	1000
Molekulová síta	až 1000
Faujesite	900
Alumina	200
CaCO_3	3



Velikost pórů:

Mikropóry < 2 nm

Mezopóry 2–50 nm

Makropóry > 50 nm

Charakterizace připravených materiálů

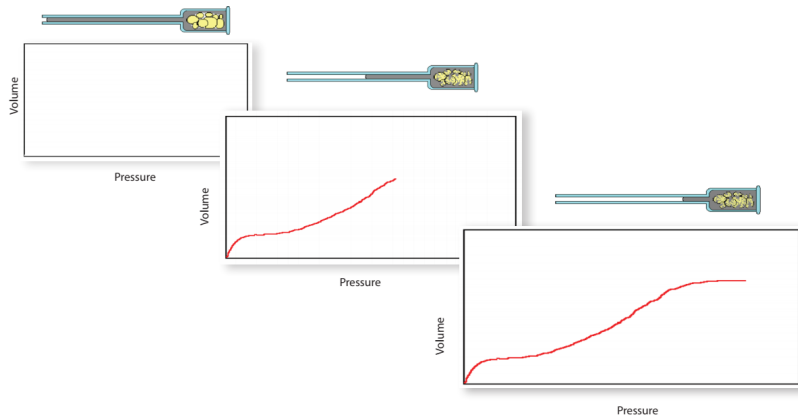
Rtuťová porozimetrie

- ▶ Do vzorku je vtláčena rtuť.
- ▶ Jde o destruktivní metodu.
- ▶ Velikost pórů od 4 nm do stovek mikrometrů.
- ▶ Čím vyšší tlak působí, tím se dostává rtuť do menších pórů, spodní hranici ovlivňuje maximální možný tlak.
- ▶ Měření je poměrně rychlé.
- ▶ Problémem je toxicita rtuti.



Charakterizace připravených materiálů

Rtuťová porozimetrie



Charakterizace připravených materiálů

Plynová porozimetrie

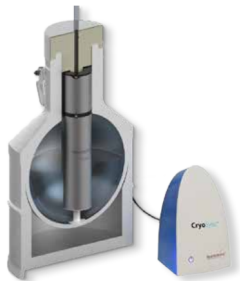
- ▶ Brunauer–Emmett–Teller (BET) – velmi používaný způsob výpočtu měrného povrchu.
- ▶ Využívá začátek adsorpční izotermy (P/P_0 0-0,3), kdy lze předpokládat vznik monovrstvy.
- ▶ Vychází z několika (bohužel nereálných) předpokladů:
 - ▶ plochý povrch adsorbentu
 - ▶ všechna adsorpční místa jsou energeticky ekvivalentní (homogenní)
 - ▶ neexistují vzájemné interakce mezi adsorbovanými molekulami
 - ▶ adsorpční energie je pro všechny molekuly vyjma první vrstvy rovna energii zkapalnění adsorbátu
 - ▶ neomezený počet adsorpčních vrstev, nekonečný při nasyceném tlaku
 - ▶ rychlost desorpce molekul v určité vrstvě je rovna rychlosti kondenzace ve vrstvě o jednu níže

$$\text{▶ } \frac{\frac{p}{p_0}}{V(1-\frac{p}{p_0})} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{p}{p_0}$$

Charakterizace připravených materiálů

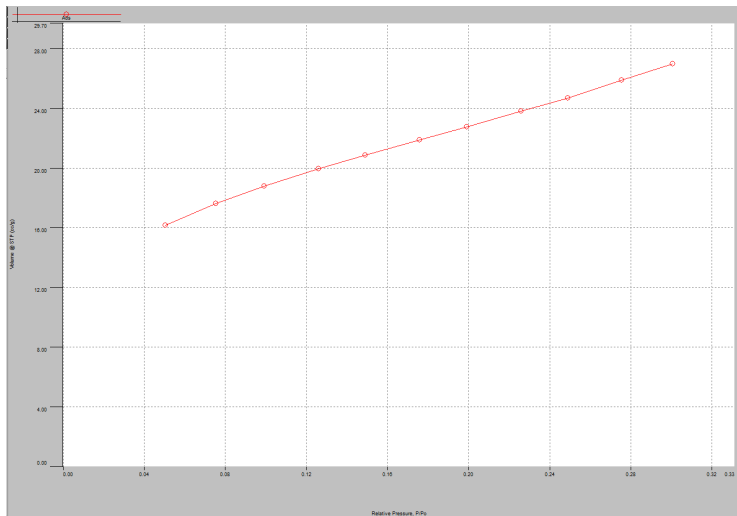
Plynová porozimetrie

- ▶ Dříve se pro stanovení BET povrchu využívala sorpce v dusíku, dnes se doporučuje argon.
- ▶ Molekula dusíku může zkreslovat výslednou hodnotu kvůli kvadrupolárnímu momentu molekuly dusíku. Může docházet k interakci s polárními místy na povrchu vzorku.
- ▶ Pro měření s argonem potřebujeme kapalný argon nebo zařízení, které dokáže temperovat kyvetu na teplotu kapalného argonu.



Charakterizace připravených materiálů

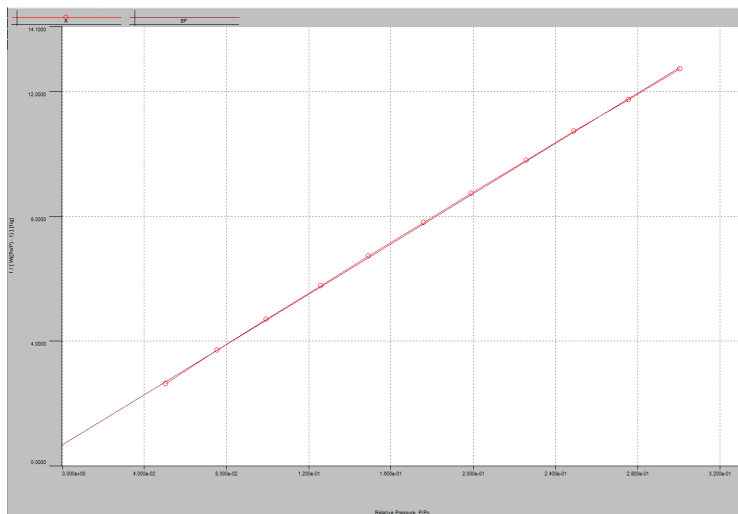
Plynová porozimetrie



Jedenáctibodová izoterma

Charakterizace připravených materiálů

Plynová porozimetrie



Jedenáctibodová BET křivka

Charakterizace připravených materiálů

Termická analýza

- ▶ Soubor metod sledujících chování vzorku během definovaného teplotního programu
- ▶ TG - termogravimetrie - sledujeme změny hmotnosti vzorku
- ▶ DTA - diferenční termická analýza - sledujeme rozdíl teplot mezi vzorkem a referencí během teplotního programu
- ▶ DSC - diferenční skenovací kalorimetrie - měříme tepelný tok mezi vzorkem a referencí
- ▶ STA - simultánní termická analýza
- ▶ TMA - Termomechanická analýza - sledujeme deformace zatíženého vzorku během teplotního programu

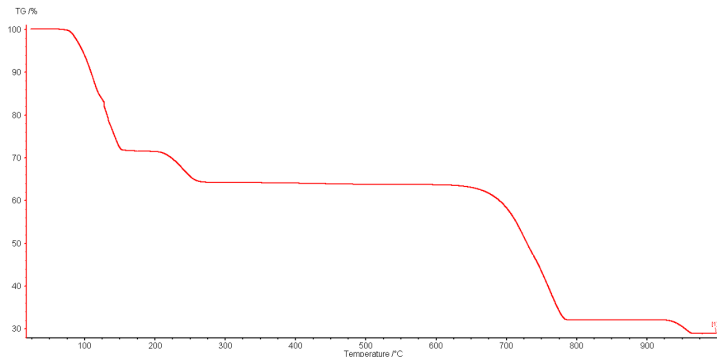
Charakterizace připravených materiálů

Termická analýza

- ▶ Měříme změny hmotnosti vzorku při jeho plynulém ohřevu nebo ochlazování
- ▶ Změny hmotnosti se vyjadřují jako závislost na teplotě nebo čase analýzy
- ▶ Během ohřevu může docházet k poklesu hmotnosti vzorku, z důvodu uvolňování plynu, např. vody nebo oxidu uhličitého
- ▶ Může také docházet ke zvyšování hmotnosti vzorku reakcí s atmosférou - oxidace vzorku
- ▶ TG křivky podávají informace o složení zkoumaného vzorku, jeho tepelné stálosti, teplotním rozkladu a také o produktech vznikajících při rozkladu
- ▶ TG křivka ve svém průběhu obsahuje úseky vodorovné s osou x, tzv. prodlevy, a zlomy. Prodlevy jsou úseky, kdy ještě nedošlo k žádné změně hmotnosti vzorku. Zlomy naopak naznačují, že se analyzovaný vzorek začíná rozkládat (mění svoji hmotnost)

Charakterizace připravených materiálů

Termická analýza



TG křivka modré skalice

Charakterizace připravených materiálů

Termická analýza

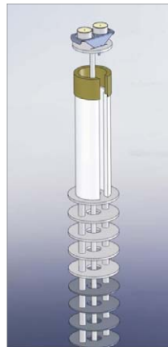
- ▶ Diferenční Termická Analýza
- ▶ Předchůdce DSC, jednodušší instrumentace
- ▶ Umožňuje měřit tepelné změny vzorku během analýzy
- ▶ Měříme rozdíl teploty kelímku se vzorkem a referenčního kelímku



Charakterizace připravených materiálů

Termická analýza

- ▶ Pro redukční prostředí se využívá TG/DTA držák s termočlánky typu W.
- ▶ Velmi citlivý na stopy kyslíku - nutno používat Zr getter.
- ▶ Umožňuje měření v redukční atmosféře, např. ve formovacím plynu (H_2/N_2 5:95).
- ▶ Redukce oxidů thoria, uranu.



Charakterizace připravených materiálů

Termická analýza



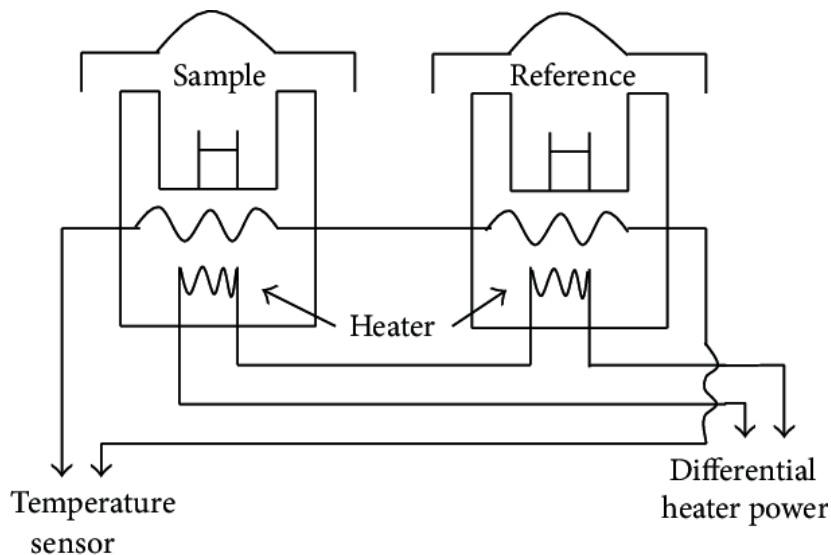
Charakterizace připravených materiálů

Termická analýza

- ▶ DSC s kompenzací příkonu - podstatou DSC s kompenzací příkonu je zachování nulového teplotního rozdílu mezi měřeným a srovnávacím vzorkem. Tato varianta DSC je charakterizována dvěma oddělenými měřicími celami a dvěma tepelnými zdroji a měříme tedy elektrický příkon, který je potřebný k udržení konstantní teploty obou vzorků.
- ▶ DSC s tepelným tokem - druhou variantou je metoda DSC s tepelným tokem. Měření rozdílu příkonu je nahrazeno měřením rozdílu teplot vzorku a srovnávacího vzorku, které jsou umístěny ve společné peci a jsou spojeny tepelným mostem. Se znalostí tepelného odporu mezi pecí a vzorkem a referencí lze považovat tepelný tok od vzorku nebo ke vzorku za úměrný rozdílu teplot. Teplota vzorku je měřena termočlánkem, který je v kontaktu se vzorkem.

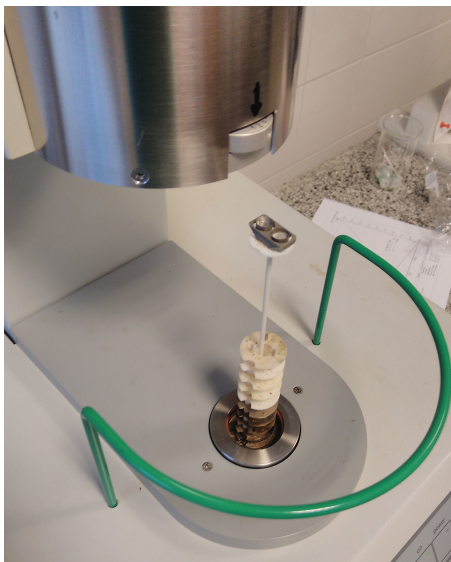
Charakterizace připravených materiálů

Termická analýza



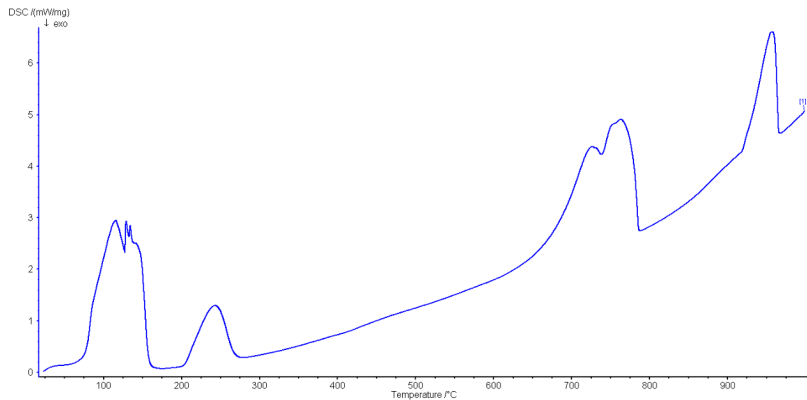
Charakterizace připravených materiálů

Termická analýza



Charakterizace připravených materiálů

Termická analýza



DSC křivka modré skalice

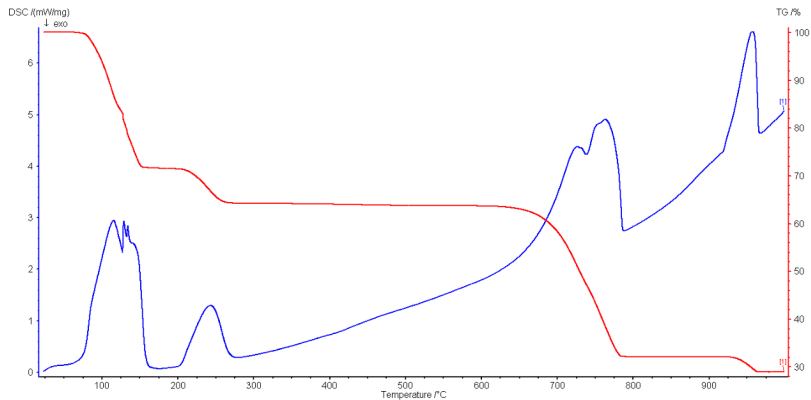
Charakterizace připravených materiálů

Termická analýza

- ▶ Simultánní metody (STA) – umožňují sledovat více fyzikálních vlastností během jednoho měření. Výhodou tohoto přístupu je, že nemusíme připravovat nové vzorky a máme tak dány stejné experimentální podmínky. Na druhou stranu ale tyto podmínky musí vyhovovat všem použitým metodám.
- ▶ Mezi nejvíce rozšířenou dvojicí metod patří TG-DTA a TG-DSC. Tyto metody se totiž dobře doplňují.

Charakterizace připravených materiálů

Termická analýza



STA modré skalice

Charakterizace připravených materiálů

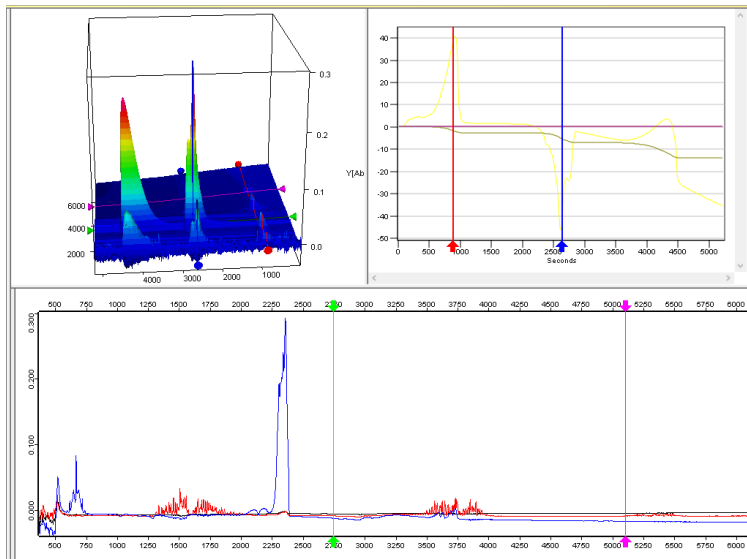
Termická analýza

- ▶ Plyny vznikající během degradace vzorku vedeme do měřící cely a pomocí IR spektroskopie stanovíme jejich složení
- ▶ Během transportu plynů z pece do měřící cely dochází k velkému zředění plynu, proto je nutné používat citlivější detektory (MCT)



Charakterizace připravených materiálů

Termická analýza



Charakterizace připravených materiálů

Termická analýza



Charakterizace připravených materiálů

Mikroskopie

- ▶ Pro analýzu prášků a povrchových vrstev se využívá *elektronová mikroskopie*.
- ▶ Místo světla využívá proud urychlených elektronů, což umožňuje zlepšit rozlišení fotografie.
- ▶ Získané obrázky jsou černobílé, ale je možné je kolorovat na základě dalších dat, např. prvkového složení.
- ▶ Druhy elektronové mikroskopie:
 - ▶ SEM – skenovací elektronová mikroskopie
 - ▶ TEM – transmisní elektronová mikroskopie
 - ▶ AFM – mikroskopie atomárních sil
- ▶ EDX – energiově dispezní RTG spektroskopie (Energy-dispersive X-ray spectroscopy). Analytická technika poskytující prvkové složení vzorku.
- ▶ Snímání objektu probíhá zpravidla ve vakuu a vzorky by měly být vodivé.

Charakterizace připravených materiálů

Mikroskopie

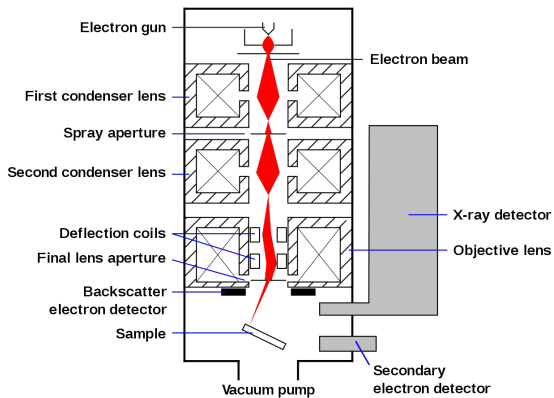
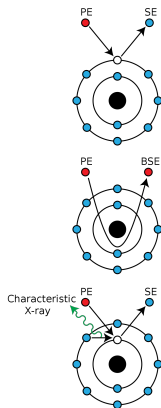


Schéma SEM.⁷⁴



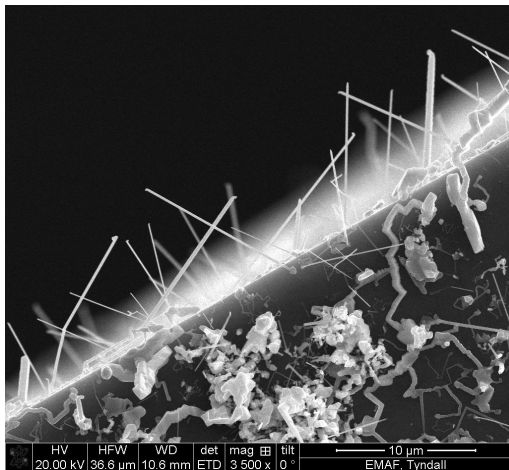
Emise elektronů.⁷⁵

⁷⁴Zdroj: Steff/Commons

⁷⁵Zdroj: Rob Hurt/Commons

Charakterizace připravených materiálů

Mikroskopie



Nanovláčna GeTe.⁷⁶

⁷⁶Zdroj: Fionán/ Commons

Charakterizace připravených materiálů

Mikroskopie

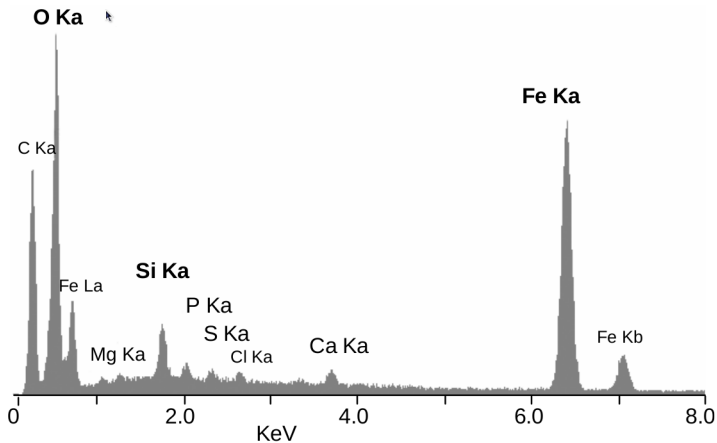


SEM snímek *Quasimodopsis riedeli*.⁷⁷

⁷⁷Zdroj: Michael S. Caterino/Commons

Charakterizace připravených materiálů

Mikroskopie

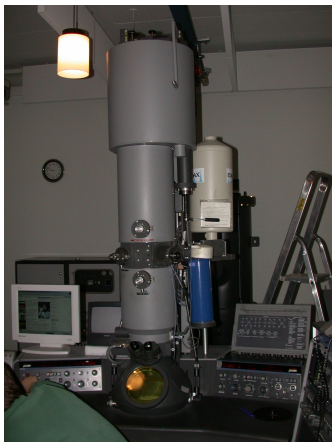


Ukázka EDX spektra.⁷⁸

⁷⁸Zdroj: Hat'nCoat/Commons

Charakterizace připravených materiálů

Mikroskopie



TEM mikroskop.⁷⁹

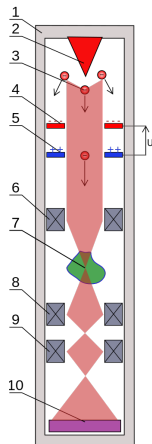


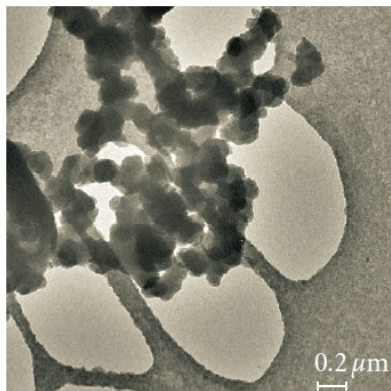
Schéma TEM mikroskopu.⁸⁰

⁷⁹Zdroj: KristianMolhave/Commons

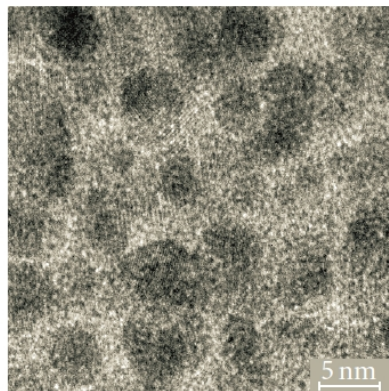
⁸⁰Zdroj: Superborsuk/Commons

Charakterizace připravených materiálů

Mikroskopie



(a)



(b)

TEM snímek hybridní siliky.⁸¹

⁸¹Zdroj: Florentyna/Commons

Charakterizace připravených materiálů

Mikroskopie

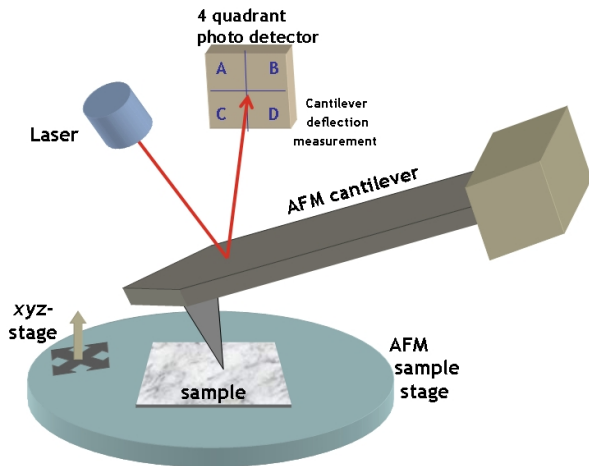
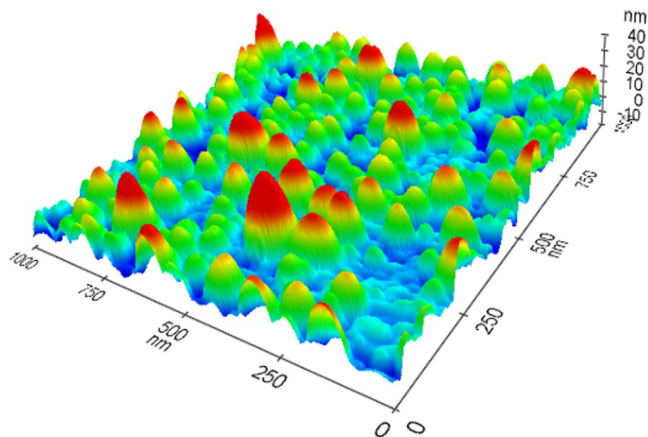


Schéma AFM.⁸²

⁸²Zdroj: KristianMolhave/Commons

Charakterizace připravených materiálů

Mikroskopie



AFM snímek nanočástic palladia.⁸⁴

⁸⁴Zdroj: Mehrabian/Commons

Charakterizace připravených materiálů

Dynamický rozptyl světla – DLS

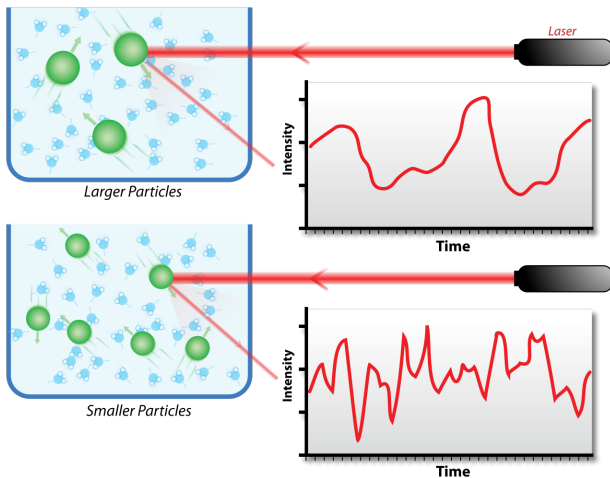
- ▶ DLS je metoda určená pro měření velikosti částic v submikronové oblasti.⁸⁵
- ▶ Principem je měření fluktuace intenzity světla z laserového zdroje.
- ▶ Tyto fluktuace jsou způsobeny interferenčním zeslabováním a zesilováním světla rozptýleného na pohybujících se částicích v disperzním systému.
- ▶ Tyto částice podléhají Brownovu pohybu⁸⁶, čím je částice menší, tím se pohybuje rychleji a tím rychleji dochází ke změně intenzity rozptýleného záření.

⁸⁵Dynamický rozptyl světla v analýze koloidních systémů

⁸⁶Náhodný pohyb mikroskopických částic v plynném nebo kapalném prostředí ▶

Charakterizace připravených materiálů

Dynamický rozptyl světla – DLS



Princip DLS.⁸⁷

Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

`hugo@chemi.muni.cz`

`https://is.muni.cz/www/moravec/`