

ŘÍZENÍ STRUKTURY NANOSLITIN BISMUT- ŽELEZO A BISMUT-NIKL

Ondřej Havelka <ondrej.havelka@tul.cz>, Sabrin Abdallah, Jan Braun, Rafael Omar Torres-Mendieta

Tento příspěvek představuje úspěšnou syntézu povrchově čistých nanoslutin nikl-Bi₂O₃ a železo-Bi₂O₃. Oba typy nanoslutin je možné vytvářet in situ dopací původně monometalických magnetických nanočástic a to bez limitujících faktorů na úroveň dopace. Se zvyšujícím se množstvím dopace dochází k proměně vnitřní struktury nanoslutin, která se navíc v závislosti na vybraném feromagnetickém kovu významně liší. Toto pozorování je v rozporu s předpoklady, že již známe všechny fyzikálně-chemické vlastnosti prvků, které hrajou roli při určování struktury nanomateriálů pomocí laseru. Nově je tak představena zásadní role tepelných vodivostí obou magnetických prvků, který se významně liší při teplotách nastávajících během laserové syntézy. Přes tyto pozorované rozdíly dochází při formování nanoslutin, jež mají jednu společnou charakteristiku v podobě vysokého mísení s bismutem, což je ale v rozporu s běžně uznávanými Hume-Rotheryho pravidly. I díky jejich narušení je možné připravit generaci nanomateriálů, která může být využita jakožto potenciální nanofotokatalyzátor aktivovatelný viditelným i ultrafialovým světlem.

Klíčová slova: nanoslutiny bismutu, nanofotokatalyzátory, laserová ablace, Hume-Rotheryho pravidla

ÚVOD

Na konci 20. století se začaly nanotechnologie svými celosvětovým rozvojem a zařadily se mezi raketově expandující obory. Trend vysokého růstu trvá dodnes a nové nanomateriály začínají již nalézat praktické uplatnění v mnoha oblastech. Tyto materiály mají vlastnosti, které zásadně převyšují vlastnosti běžných objemových materiálů, ze kterých vzešly a to díky jejich vysokému poměru mezi povrchem a objemem. [1] Nicméně i přes jejich obří potenciál narazily nanomateriály na své meze spojené s vyčerpáním přirozených vlastností prvků, z kterých jsou složeny.

Z tohoto důvodu výzkumné instituce po celém světě usilují o vytvoření nové generace nanomateriálů, které spojí vícero těchto prvkových vlastností do jediného materiálu. Díky prvkové synergii se navíc snaží dosáhnout vylepšené jednotlivých vlastností a tím přizpůsobit jednotlivé materiály pro konkrétní aplikace. [2]

Nejčastějšími metodami pro přípravu jednovprvkových nanomateriálů a speciálně nanočástic jsou techniky chemické, které však u pokročilejších nanomateriálů naráží na limity v podobě komplikované syntézy či tvorbu vedlejší produktů, které omezují účinek materiálu a jsou škodlivé pro životní prostředí [3]. Z tohoto důvodu se hledají alternativní metody, které by mohly vyřešit poptávku po víceprvkových nanomateriálech. [4, 5]

Náš vlastní výzkum se zaměřil na vytvoření nanomateriálů v podobě částic, které by byly tvořeny dvěma kovy. Tyto struktury jsou dnes známé jako nanoslutiny a jejich příprava po většinou bývá procedurálně náročná. Existují nicméně nekonvenční metody, jako je například reaktivní laserová ablace v kapalinách (RLAL), která umožňuje jednodukovou a technologicky udržitelnou tvorbu nanoslutin pomocí pulzního laseru. [6]

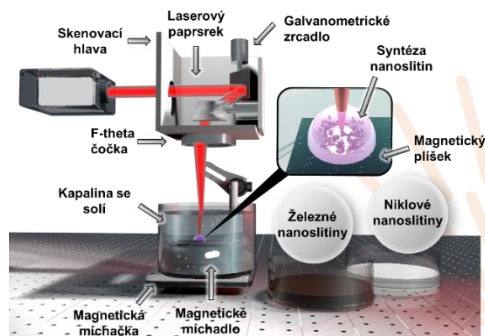
Hlavní výhodou RLAL je použití pulzního laseru, který nejen umožňuje tvorbu nanoslutin, ale zároveň zajišťuje vysokou čistotu výsledných materiálů, což zvyšuje jejich účinnost při mnoha aplikacích a zejména v oblasti recyklovatelné nanofotokatalýzy.

V této oblasti jsou často využívány nanoslutiny na bázi bismutu ve spojení s niklem, či železem. Spojení s magnetickým kovem se dlouhodobě ukazuje jako žádoucí pro vysokou magnetickou motilitu, větší biologickou kompatibilitu a cenovou dostupnost než čistého bismutu.

K dnešnímu dni však není jednoznačně zjištěno, který z typů nanoslutin je vhodnější pro katalytické reakce jsou-li připraveny pomocí laseru. Z tohoto důvodu jsme se zaměřily na vytvoření právě těchto nanoslutin s různorodým množstvím dopace bismutu, jež dokázal se zvětšujícím se množstvím zcela zásadně prohloubit rozdíly strukturální mezi niklovými a železnými nanoslutinami. [7]

METODIKA

Syntéza nanoslutin byla provedena infračerveným femtosekundovým laserem s výkonem 5,1 W, délkou pulzu 400 fs a opakovací frekvencí 0,7 MHz. Během přípravy sloužily laserové paprsky k ozařování jednotlivých magnetických plíšků v acetonovém roztoku s bismutitou solí.



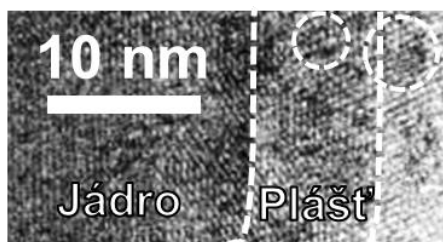
Obrázek 1: Optimalizovaný proces výroby nanoslutin

VÝSLEDKY A DISKUZE

Nanoslitiny připravené pomocí laseru měly podle množství použité soli různou úroveň dopace bismutem. Toto množství se pohybovalo od jednotek procent až k úrovni vyšší než 70 %.

V případě nanoslitin na bázi niklu se nejprve z bismutu tvořily nanolisty oxidu bismutitého, které obklopovaly větší NiC – NiO sférické nanočástice. Při maximální dopaci se však sůl oxidu bismutitého začala chovat jako obklopující činidlo, což vedlo k tvorbě nanobublin z bismutu, uvnitř kterých vznikly ultramalé vnořené nanočástice niklu.

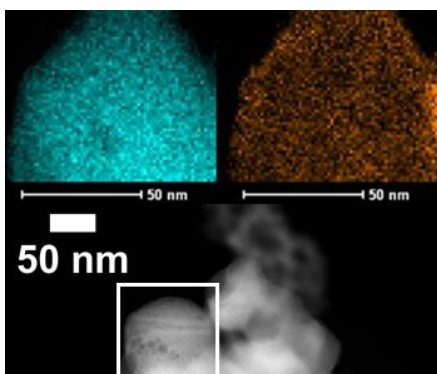
Naopak v případě nanoslitin na bázi železa hned od počátku byl bismut zaváděn do mřížky nanočástic oxidu železa. Se zvyšováním dopace docházelo ke vzniku ultramalých vnořených nanočástic oxidu bismutitého ve struktuře jádro-plášť větších nanočástic (Obr. 2). Při maximální dopaci bismutem došlo ke kolapsu pláště a celý satelitní prostor velkých nanočástic byl zaplněn vnořenými nanočásticemi.



Obrázek 2: Zobrazení vnořených nanočástic

Prolínání fází bismutu a magnetického kovu v obou typech nanoslitin vedl při maximální dopaci bismutem k zajištění plného mísení materiálu (Obr. 3), což je ale v rozporu s Hume-Rotheryho pravidly, které tento typ mísení nedovolují z důvodu vysokých rozdílů atomárních velikostí.

Z pohledu fyzikálně-chemických vlastností vykazovaly nanoslitiny odlišné hodnoty zakázaných páسů. Díky postupné dopaci bismutem bylo navíc možné tuto hodnotu řídit. Zejména v případě nanoslitin železa tato manipulace vedla ke vzniku dvou zakázaných páсů (2,5 eV a 4,0-4,5 eV), díky čemuž by materiál mohl být použit jako fotokatalyzátor aktivovatelný viditelným i ultrafialovým zářením.



Obrázek 3: Snímek plně smíšených nanoslitin

V případě železa je navíc možné pozorovat o řád vyšší saturační magnetizace na úrovni desítek emu/g, což je žádoucí pro několikanásobné použití materiálu v místě aplikace. Zásadní je i stabilita nanoslitin, která může být měněna navyšováním bismutu ve slitinách. Nejvíce stabilní se ukázaly být vzorky s obsahem bismutu mezi 20 a 75 wt%.

ZÁVĚR

Představený výzkum odhaluje nové možnosti a omezení metody RLAL. Ukazuje, že příměsový prvek sloužící k tvorbě nanoslitin z podobných prvků může výrazně ovlivnit jejich výsledné složení a chování. V této práci tento jev vede k různým potenciálně magneticky recyklovatelným nanofotokatalyzátorům.

U vzorků založených na bázi niklu působí různé polymorfy Bi₂O₃ jako obklopující vrstva. Zatímco u vzorků založených na železe zvyšování množství bismutu způsobuje jeho začlenění do struktury mřížek oxidů železa, což vede ke vzniku fáze BiFeO₃, která by však dle Hume-Rotheryho pravidel neměla homogenně vznikat. Navzdory konvenčně uznávaným pravidlům k tomu dochází kvůli různému přenosu tepla během RLAL. Z pohledu vlastností se začlenění bismutu projevuje posunem pásma zakázaných energií ve vzorcích na bázi železa, což zvyšuje posun zakázaného pásu do viditelné oblasti. Navzdory snížené saturační magnetizaci si nanoslitiny i s vysokou dopaci bismutu (> 70 wt%) uchovávají efektivní magnetoforetickou mobilitu a hydrodynamickou stabilitu ve vodě, což z nich dělá potenciálně recyklovatelné fotokatalyzátory.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena z projektu Studentské grantové soutěže (SGS) na Technické univerzitě v Liberci v roce 2023.

REFERENCE

- [1] HAVELKA, Ondřej, et al. On the Use of Laser Fragmentation for the Synthesis of Ligand-Free Ultra-Small Iron Nanoparticles in Various Liquid Environments. *Nanomaterials*, 2021, 11.6: 1538.
- [2] TORRES-MENDIETA, Rafael, et al. Laser-assisted synthesis of Fe-Cu oxide nanocrystals. *Applied Surface Science*, 2019, 469: 1007-1015.
- [3] CVEK, Martin, et al. Laser-induced fragmentation of carbonyl iron as a clean method to enhance magnetorheological effect. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 254: 120182.
- [4] HAVELKA, Ondřej, et al. Laser-generated synthesis of Pd-Ni nanoalloys usable as catalysts. 2020.
- [5] ETTTEL, David, et al. Laser-synthesized Ag/TiO nanoparticles to integrate catalytic pollutant degradation and antifouling enhancement in nanofibrous membranes for oil-water separation. *Applied Surface Science*, 2021, 564: 150471.
- [6] HAVELKA, Ondřej, et al. Sustainable and scalable development of PVDF-OH Ag/TiO_x nanocomposites for simultaneous oil/water separation and pollutant degradation. *Environmental Science: Nano*, 2023.
- [7] HAVELKA, Ondřej, et al. Reactive Laser Ablation in Acetone Towards Phase-Controlled Nonequilibrium Iron-and Nickel-Bi₂O₃ Nanoalloys. Available at SSRN 4456858.