

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska przedstawia analizę nanokrystalicznych tlenków: ZrO_2 , Co_3O_4 oraz TiO_2 , które są powszechnie stosowane jako katalizatory lub nośniki katalizatorów w katalizie heterogenicznej. Przedstawiona analiza oparta została na połączeniu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (mody pracy: BF STEM, HR TEM, HAADF STEM) z obliczeniami periodycznymi DFT. Celem pracy było dostosowanie powszechnie używanych metod mikroskopowych do analizy próbek proszkowych, które w połączeniu z obliczeniami DFT dostarcza unikatowych, wysokorozdzielczych informacji o strukturze i morfologii analizowanych próbek. Informacje te są niezbędne do zrozumienia i modelowania właściwości nanomateriałów.

Analiza rozmiaru, kształtu i struktury atomowej płaszczyzn eksponowanych przez nanokryształy jednoskośnej i tetragonalnej fazy ZrO_2 , w przypadku kryształów posiadających określoną orientację względem osi optycznej mikroskopu, została wykonana za pomocą obliczeń periodycznych DFT i obrazowania mikroskopowego metodą HR TEM. Analiza wykazała, że w warunkach równowagi termodynamicznej nanokryształy jednoskośnej i tetragonalnej odmiany tlenku cyrkonu (IV) eksponują płaszczyzny $(\bar{1}11)$ – 59%, (111) – 37%, (001) – 3%, (100) – 1% and (101) – 68% (111) – 17%, (001) – 9%, (100) – 6%, odpowiednio dla $m-ZrO_2$ i $t-ZrO_2$. Równowagowa morfologia nanokryształów przeważała w przypadku obserwowanych próbek. Jednakże, niektóre obserwowane kryształy miały kształty różny od równowagowego. Różnice te wynikały z faktu, że lokalnie w trakcie syntezy warunki kinetycznie, a nie równowagowe, decydowały o finalnym kształcie nanokryształów. Obserwacje mikroskopowe potwierdziły obecność takich nanokryształów w obserwowanych próbkach. Obliczenia DFT dostarczyły informacji o energiach powierzchniowych eksponowanych płaszczyzn oraz pozwoliły na szczegółowy opis relaksacji geometrycznej atomów eksponowanych na powierzchni nanokryształów. Ostatni aspekt analizy dotyczył odtworzenia trójwymiarowego modelu rzeczywistego nanokryształu $t-ZrO_2$ oraz teoretycznej analizy rekonstrukcji wysokoindeksowych płaszczyzn powierzchniowych w celu porównania z wynikami analizy techniką HR TEM.

Analiza morfologii nanokryształów tlenku cyrkonu (IV) została uzupełniona o obrazowanie z rozdzielczością subpikselową struktury atomowej nanokryształów $m-ZrO_2$. Analizę wykonano w warunkach obrazowania NCSI, przy użyciu mikroskopu z korekcją aberracji sferycznej, dla nanokryształu obserwowanego wzdłuż osi krystalograficznej $[011]$. Poprzez akwizycję serii diafokalnej uzyskano zrekonstruowaną funkcję falową w formie

obrazu fazowego i amplitudowego. Pozycje kolumn atomowych określono na podstawie indywidualnego dopasowania dwuwymiarowej funkcji Gaussa do pików na obrazie fazowym zrekonstruowanej funkcji falowej. Wyselekcjonowane piki zostały następnie użyte do określenia przesunięć (metodą regresji liniowej) powierzchniowych płaszczyzn krystalograficznych spowodowanych procesem relaksacji geometrycznej. Analiza pokazała, że zarówno w przypadku fazy jednoskośnej jak i fazy tetragonalnej efekty geometryczne relaksacji międzypłaszczyznowej dotyczą tylko najbardziej zewnętrznych płaszczyzn. Efekty rekonstrukcji planarnej przeważają w przypadku nanokryształów fazy tetragonalnej. Rekonstrukcja ta silnie modyfikuje również kształt równowagowy nanokryształów $t\text{-ZrO}_2$. Prowadzi bowiem do wyeksponowania dwóch nowych płaszczyzn: (111) oraz (100), nieobecnych przed rekonstrukcją. Z kolei w przypadku fazy jednoskośnej procesy relaksacyjne prowadzi jedynie do minimalnej zmiany morfologii nanokryształów. Otrzymane rezultaty pozostają w zgodzie z obliczeniami teoretycznymi DFT.

Znalezienie odpowiednio zorientowanych nanokryształów jest szczególnie trudne w przypadku obrazowania próbek proszkowych, dlatego zaproponowano nową metodę analizy kształtu i rozmiaru dedykowaną nanokryształom euhedrycznym o przypadkowej orientacji. Metoda oparta jest na obrazowaniu HAADF STEM, przy użyciu mikroskopu bez korekcji aberracji sferycznej, i pozwala na analizę nanokryształów o średnicy nie przekraczającej 100 nm. Polega na połączeniu klasycznego obrazowania mikroskopowego z analizą gradientu otrzymanych obrazów, dostarczając tym samym informacji o lokalnej orientacji nanokryształów (wzór krawędziowy). Następnym krokiem w analizie jest przypisanie współrzędnych (x, y, z) do wierzchołków analizowanego nanokryształu, uzyskując tym samym jego próbny kształt. Kształt ten uzyskano poprzez zastosowanie algorytmu powłoki zamkniętej (ang. *convex hull*). Finalny kształt nanokryształów otrzymano poprzez dopasowanie teoretycznego profilu grubościowego, wynikającego z próbnego kształtu nanokryształów, oraz eksperymentalnego profilu grubościowego. Eksperymentalny profil grubościowy obliczono na podstawie znormalizowanej intensywności sygnału na zdjęciach HAADF STEM.

W celu uproszczenia powyższej analizy kształtu opracowano (w środowisku MATLAB) program pozwalający odczytywać pozycje wierzchołków nanokryształów. Program zawiera w sobie algorytm *convex hull*, stąd umożliwia również generowanie próbnych kształtów nanokryształów. Pozwala ponadto na manualną modyfikację tych kształtów w celu dopasowania teoretycznego profilu grubościowego do profilu eksperymentalnego.

Ostatnia część pracy poświęcona została obrazowaniu w warunkach Scherzera nanokryształów Co_3O_4 oraz nanoprętów TiO_2 . Symulacja *ab-initio* obrazów mikroskopowych (wykonana metodą *multislice algorithm*) pozwoliła na jednoznaczną interpretację eksperymentalnych obrazów wysokorozdzielczych oraz szczegółową analizę badanych struktur. Wykonano również symulacje obrazów mikroskopowych nanostruktury Zn-MOF-5(100)/(110)*r*- TiO_2 w celu zaproponowania warunków eksperymentalnych, umożliwiających jej obrazowanie. Jako modelu symulacyjnego użyto struktury Zn-MOF-5(100)/(110)*r*- TiO_2 zoptymalizowanej metodami obliczeń DFT. Analiza pozwoliła określić optymalne warunki obrazowania nanostruktury typu MOF, która jest wrażliwa na działanie wiązki wysokoenergetycznych elektronów.