

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY



Bakalářská práce

***In-situ* vysokoteplotní mössbauerovská
studie krystalizace amorfního Fe₂O₃**

| | |
|----------------|----------------------------------|
| Autor: | Viktorie Víchová |
| Vedoucí práce: | doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D. |
| Studijní obor: | Nanotechnologie |
| Forma studia: | Prezenční |
| Rok: | 2017 |

Bibliografická identifikace:

| | |
|---------------------|---|
| Autor: | Viktorie Víchová |
| Název práce: | <i>In-situ</i> vysokoteplotní mössbauerovská studie krystalizace amorfního Fe ₂ O ₃ |
| Typ práce: | Bakalářská |
| Pracoviště: | Katedra experimentální fyziky |
| Vedoucí práce: | doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D. |
| Rok obhajoby práce: | 2017 |
| Počet stran: | 54 |
| Počet příloh: | 6 |
| Jazyk: | Čeština |
| Abstrakt: | Cílem této práce je využít metodu Mössbauerovy spektroskopie ke studiu transformačních procesů přímo během jejich průběhu za reálných fyzikálně chemických podmínek (<i>in-situ</i>). Analýza krystalizace amorfního Fe ₂ O ₃ a polymorfů Fe ₂ O ₃ , u kterých se předpokládá použití pro výrobu katalyzátorů, bude doplněna i jinými metodami jako je např. rentgenová prášková difrakce apod. |
| Klíčová slova: | Mössbauerova spektroskopie, oxidy železa, oxid železitý, amorfní Fe ₂ O ₃ , <i>in-situ</i> . |

Bibliographical identification:

Author: Viktorie Víchová

Title: *In-situ* high temperature Mössbauer spectroscopy for monitoring of crystallization of amorphous Fe₂O₃

Type of thesis: Bachelor's

Department: Department of Experimental Physics

Supervisor: doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.

Year of presentation: 2017

Number of pages: 54

Number of appendices: 6

Language: Czech

Abstract: The aim of this thesis is to use the Mössbauer spectroscopy to study transformation processes directly under real physicochemical conditions (*in-situ*). Analysis of the crystallization of amorphous iron(III) oxide and iron(III) oxide polymorphs, which are expected to use for producing the catalyst, will be completed with other methods such as X-ray powder diffraction etc.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, iron oxides, iron(III) oxide, amorphous Fe₂O₃, *in-situ*.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Jiřího Pechouška, Ph.D. a že jsem použila zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne

Podpis:

Poděkování:

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce doc. RNDr. Jiřímu Pechouškovi, Ph.D. za veškerou pomoc a věnovaný čas, za odborné vedení, cenné rady, trpělivost a podporu. Dále děkuji Mgr. Petru Novákovi, Ph.D. za odborné konzultace a fitování spekter a Mgr. Josefu Kašíkovi za vyhotovení XRD záznamů. Velký dík patří mým rodičům, kteří mi studium umožnili a podporovali mě. Děkuji celé mé rodině, přátelům a příteli za psychickou podporu, trpělivost a pochopení.

Obsah

| | |
|---|----|
| 1. Úvod | 9 |
| 2. Teoretická část | 11 |
| 2.1. Mössbauerova spektroskopie | 11 |
| 2.1.1. Teoretický popis Mössbauerova jevu | 11 |
| 2.1.2. Experimentální pozorování Mössbauerova jevu..... | 11 |
| 2.1.3. Mössbauerova spektra..... | 12 |
| 2.1.4. Mössbauerovy spektrometry | 13 |
| 2.1.5. Zdroje záření | 14 |
| 2.1.6. Nízkoteplotní a vysokoteplotní Mössbauerova spektroskopie | 14 |
| 2.2. Oxidy železa | 15 |
| 2.2.1. Příprava polymorfů oxidu železa a amorfního oxidu železa..... | 16 |
| 2.2.2. Polymorfy oxidu železitého | 18 |
| 2.2.3. Amorfní fáze oxidu železitého..... | 21 |
| 2.2.4. Transformace polymorfů oxidu železitého | 22 |
| 2.2.5. Charakterizace oxidů železa pomocí Mössbauerovy spektroskopie..... | 25 |
| 3. Experimentální část | 27 |
| 3.1. Příprava amorfního oxidu železitého | 27 |
| 3.2. Charakterizace amorfního oxidu železitého | 27 |
| 3.3. <i>In-situ</i> vysokoteplotní mössbauerovská studie | 27 |
| 3.4. Následné charakterizace transformovaných vzorků | 28 |
| 4. Výsledky a diskuze | 29 |
| 4.1. Charakterizace amorfního oxidu železitého | 29 |
| 4.2. <i>In-situ</i> vysokoteplotní mössbauerovská studie | 33 |
| 4.3. Následné charakterizace transformovaných vzorků | 44 |
| 5. Závěr | 49 |
| 6. Seznam použitých zdrojů | 51 |
| 7. Seznam použitých symbolů a zkratk | 54 |
| 8. Přílohy | 55 |

1. Úvod

Mössbauerova spektroskopie je unikátní metoda při studiu zejména železo obsahujících nanokrystalických či amorfních materiálů. Lze pomocí ní studovat katalytické procesy, kde Mössbauerova spektroskopie plní funkci lokální sondy v okolí mössbauerovsky aktivního izotopu (nejčastěji ^{57}Fe) a tím umožňuje sledovat i malé změny v aktivních místech katalyzátoru.

Velmi užitečné je sledovat katalytické procesy přímo během jejich průběhu za reálných fyzikálně chemických podmínek tzv. *in-situ*. V případě tzv. *ex-situ* Mössbauerovy spektroskopie je vzorek připraven ještě před samotným měřením. Při *in-situ* měřeních lze tedy přímo pozorovat změny ve vzorku vyvolané například teplotou nebo tlakem. Navíc vzorku může být odepřen přístup vzduchu, čímž se předejde nežádoucím chemickým reakcím. Proto se *in-situ* Mössbauerova spektroskopie využívá především pro studium elektrochemických procesů, chemických reakcí, katalýz apod. [1]

Oxidům železa se v dnešní době věnuje velká pozornost. Jsou to materiály s velkým potenciálem využití, zejména pokud je velikost jejich částic pod 100 nm. Významná je jejich aplikace v medicíně pro diagnostické a léčebné účely [2], kde se využívá zejména jejich magnetických a biochemických vlastností. Oxidy železa se využívají i pro vysvětlení problémů týkajících se magnetismu, které se projevují výhradně v nanosvětě, jako například kvantové tunelování magnetizace. Již v historii se lidé naučili oxidy železa používat pro svoje potřeby, například pro výrobu anorganických pigmentů [3], tvorbu kompasů nebo jako součást senzorů. [1, 4]

Některé oxidy železa můžeme nalézt v přírodě ve formě minerálů (hematit, magnetit), které se využívají pro průmyslovou výrobu železa. Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) jsou nejběžnější polymorfy oxidu železitého vyskytující se v přírodě. Lze je připravit mnoha různými způsoby. Oproti tomu polymorfy $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se v přírodě téměř nevyskytují a není jednoduché je uměle připravit tak, aby neobsahovaly jiné příměsi. V porovnání s $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, které se vyskytují jak ve formě nanočástic, tak v objemové formě, se $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vyskytují pouze ve formě nanočástic. Navíc nejsou tepelně stabilní a snadno se vlivem zahřívání transformují na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. [1, 4, 5]

Oxid železitý se vyskytuje v amorfní formě, jestliže jsou velikosti nanočástic menší než 5 nm. Amorfní Fe_2O_3 má aplikační potenciál například v katalýze, v magnetických přístrojích, v elektrochemii, v záznamových médiích nebo v čidlech vlhkosti. Existuje několik metod přípravy amorfního Fe_2O_3 a lze jej připravit ve formě nanočástic tvořících nanoprášky, tenké filmy apod. Podle způsobu přípravy a formy amorfního Fe_2O_3 se liší jeho vlastnosti. Jestliže je amorfní Fe_2O_3 vystaven tepelnému působení, krystalizuje na fázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Teplota transformace závisí na velikosti částic a dalších faktorech, pohybuje se však mezi 550 a 1000 K. [1, 4]

Tato práce si klade za cíl využít Mössbauerovu spektroskopii ke studiu krystalizace amorfního oxidu železitého a polymorfů oxidu železitého přímo během jejich průběhu za reálných fyzikálně chemických podmínek (*in-situ*). Konkrétně se jedná o teplotně indukovanou krystalizaci za přístupu vzduchu. Analýzy krystalizace polymorfů oxidu železitého Mössbauerovou spektroskopií budou doplněny i jinými metodami analýzy, například rentgenovou práškovou diffrakcí apod. Polymorfy oxidu železitého mají předpokládané využití pro výrobu katalyzátorů.

2. Teoretická část

2.1. Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie je spektroskopická metoda založená na Mössbauerově jevu, který v roce 1958 objevil fyzik Rudolf Ludwig Mössbauer. Je hojně využívána v oblastech studia pevných látek, zejména v oboru fyziky, chemie a geologie. Využívá se také pro kontroly v průmyslových odvětvích a pro medicínské účely. [6]

2.1.1. Teoretický popis Mössbauerova jevu

Mössbauerův jev je založen na rezonanční emisi a absorpci gama záření. Dochází zde k emisi fotonů gama záření z excitovaných jader atomů a k následné absorpci těchto fotonů atomovými jádry. Emitující jádro musí být identické s absorbujícím jádrem. Zároveň jádra nesmí mít velkou energii zpětného rázu, což zajistíme vázáním jader do krystalové mřížky. Takto se principiálně zajistí bezodrazová rezonanční emise a absorpce. Rozdíly v energetických přechodech lze kompenzovat využitím Dopplerova jevu (pohybem zářiče nebo absorberu). [4]

Mössbauerův jev byl objeven pozorováním rezonanční absorpce gama záření na atomech ^{191}Ir . Překryv absorpční a emisní čáry nastává již při pokojové teplotě a se zvyšující se teplotou roste. To znamená, že s rostoucí teplotou se zvyšuje velikost rezonanční absorpce. Rudolf Mössbauer experimentálně zjistil, že pravděpodobnost rezonanční absorpce roste s klesající teplotou, což bylo v rozporu s teoretickou předpovědí. Zjistil také, že výrazně záleží na krystalické mřížce krystalu, ve kterém se zkoumané jádro nachází. Jádro vázané v krystalu bude mít velmi malou energii zpětného rázu, protože tato energie je nepřímo úměrná hmotnosti celého krystalu nikoliv hmotnosti samotného jádra atomu. Energetické přechody s nízkou energií zpětného rázu v krystalech se nazývají přechody bez zpětného rázu. Ve spektru v tomto případě nejsou Dopplerovsky rozšířené spektrální čáry, ale úzké spektrální čáry, které přísluší energii jaderného přechodu. [6]

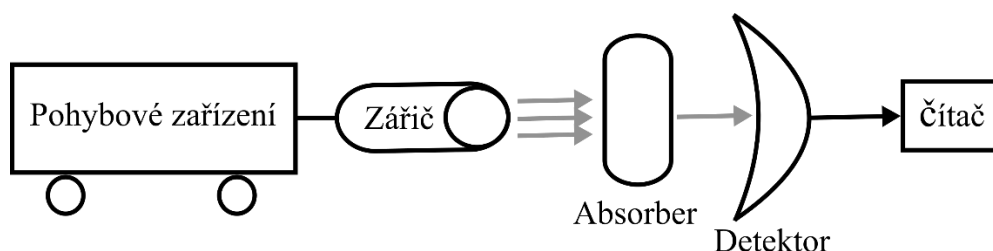
Mössbauerův jev je závislý na kmitech v krystalické mřížce mající kvantový charakter, a proto jej lze přesně popsat pouze pomocí kvantové mechaniky. Lze jej však dobře vyšetřit i za pomoci klasického modelu, který popisuje Mašláň ve své práci [6, str. 6].

2.1.2. Experimentální pozorování Mössbauerova jevu

K tomu, abychom mohli pozorovat Mössbauerův jev, potřebujeme modulovat energii emitovaného gama záření využitím Dopplerova jevu. Tento jev způsobí posunutí emisní čáry zářiče o veličinu, která přímo úměrně závisí na rychlosti pohybu zářiče. Tímto dojde ke změně překrytí emisní a absorpční čáry, a tedy ke změně velikosti rezonanční absorpce gama záření. [6]

Nejčastěji se k pozorování Mössbauerova jevu používá sestava zářiče, který je umístěn na pohybovém zařízení. Zdroj záření je v pohybu vzhledem k absorberu, za kterým se nachází detektor s čítačem, který registruje intenzitu gama záření. Nejjednodušší schéma měřicí sestavy je vyobrazeno na obrázku (Obrázek 1). Zkoumá se tedy

závislost intenzity gama záření prošlého absorberem na rychlosti pohybu zářiče, která se nazývá mössbauerovským spektrem. Lze použít i pohybující se absorber se zdrojem záření, který je nehybný. [6]



Obrázek 1 – Schéma měřicí sestavy k pozorování Mössbauerova jevu. (překresleno z [6]).

2.1.3. Mössbauerova spektra

Z Mössbauerova spektra jsme schopni zjistit informace o interakci jádra s okolním elektrickým a magnetickým polem. Existují tři skupiny parametrů Mössbauerových spekter, a to parametry závislé na dynamice pohybu jader, parametry závislé na dynamice pohybu jader i na elektromagnetických interakcích a poslední skupinu tvoří parametry určené hyperjemnými interakcemi jádra. [6]

První skupina (parametry závislé na dynamice pohybu jader) poskytuje informace o pravděpodobnosti Mössbauerova jevu a teplotním posunu spektrálních čar. Parametry závislé na dynamice pohybu jader i na elektromagnetických interakcích dávají informaci o deformaci spektrálních čar. Pro naše měření jsou nejdůležitější parametry určené hyperjemnými interakcemi jádra. [6]

Hyperjemnými interakcemi označujeme elektromagnetické interakce jader s elektrony a ionty. Tyto interakce zapřičiňují změnu energetických hladin jader. Jsou dány elektronovou strukturou látky a také vlastnostmi jádra. Existují tři veličiny charakterizující studovanou látku. Tyto veličiny jsou chemický posun, kvadrupólové a magnetické štěpení. [6]

Izomerní (chemický) posun δ je důsledkem elektrostatické interakce náboje jádra a pole elektronů. Je definován jako rozdíl energií přechodu jader. Ve spektru jej pozorujeme jako posun středu spektra na rychlostní ose. Závisí také na teplotě, kdy se jedná o teplotní posun. Pomocí něj zjistíme údaje o oxidačním a spinovém stavu, o typu koordinace a o vazebných poměrech ve studovaném vzorku. [4]

Kvadrupólové štěpení ΔE_Q je rozštěpení energetických hladin v důsledku interakce gradientu elektrického pole a kvadrupólového momentu jádra. Tento jev nastává pouze u sféricky nesymetricky rozloženého elektrického náboje jádra. V případě jader ^{57}Fe nastává rozštěpení singletu v dublet, jelikož energetické hladiny absorberu jsou rozštěpeny a energetické hladiny zářiče nikoliv a naopak. Kvadrupólové štěpení poskytuje informace o symetrii okolí jádra, elektronové konfiguraci, defektech struktury, krystalograficky a magneticky neekvivalentních pozicích a o oxidačním stavu. [4, 6]

Magnetické štěpení B_{hf} zapříčiňuje interakce indukce magnetického pole, které je časově konstantní, a nenulového magnetického momentu jádra. Způsobuje rozštěpení energetických hladin jádra, které však závisí na magnetickém kvantovém čísle. Opět v případě jader ^{57}Fe dochází k rozštěpení na šest spektrálních čar (sextet), kdy se základní hladina štěpí na dvě hladiny a první excitovaná hladina na čtyři hladiny. Z tohoto jevu lze zjistit informace o magnetických vlastnostech vzorku a můžeme nalézt teploty magnetických přechodů. [4]

2.1.4. Mössbauerovy spektrometry

Základní dělení spektrometrů spočívá v rozdělení na spektrometry s konstantní nebo s proměnnou rychlostí pohybu pohybového zařízení se zdrojem záření. [6]

a) Spektrometr s konstantní rychlostí

U těchto spektrometrů se měří každý bod spektra zvlášť. Využívá se obdélníkového zákona změny rychlosti pohybu zářiče. Generátor signálu rychlosti ovládá pohybové zařízení a zároveň i registrační zařízení. Detektor zachytí intenzitu gama záření a diferenciální diskriminátor vybírá příslušné energetické složky záření. [6]

b) Spektrometr s proměnnou rychlostí

V těchto spektrometrech se rychlosti během každé periody spojitě mění, a to nejčastěji lineárně nebo méně často s jiným průběhem. Patří sem modulační, časové a časově-modulační spektrometry. **Modulační spektrometry** se vzhledem ke svým nedostatkům v současné době nepoužívají. **Časový spektrometr** synchronizuje dva nezávislé procesy registrace fotonů gama záření s regulovaným pohybem zářiče. Nevýhody prvních dvou spektrometrů může řešit **spektrometr časově-modulační**, který zajišťuje stejnou dobu měření ve všech kanálech Mössbauerova spektra. [6]

2.1.5. Zdroje záření

Zdroji záření v Mössbauerově spektroskopii jsou specifické izotopy určitých přechodných kovů. Pro pozorování Mössbauerova jevu musí tyto zářiče splňovat dvě podmínky. Musí mít vysokou pravděpodobnost přechodů bez zpětného rázu a úzkou spektrální čáru. Takto dosáhneme měření s velkým rozlišením a bez velkého počtu opakování měření. Nejlépe vyhovují látky s kubickou symetrií krystalové mříže, protože takové látky nemají rozštěpenou spektrální čáru a její posun není výrazně závislý na teplotě. [6]

Nejpoužívanější izotop v Mössbauerově spektroskopii je ^{57}Fe , který má vhodný přechod z excitovaného stavu o energii 14,41 keV. K získání stavu o zmiňované energii se používá nestabilní ^{57}Co , který se elektronovým záchytem mění na ^{57}Fe v excitovaném stavu o energii 136,47 keV. V gama spektru zářiče se nachází tři spektrální čáry, z nichž každá odpovídá přechodu do základního stavu. Dvě první čáry odpovídají energiím 136,47 keV a 122,06 keV. V Mössbauerově spektroskopii nás zajímá třetí spektrální čára, která znázorňuje přechod z nejnižšího excitovaného stavu do základního stavu s energií 14,41 keV. Izotop ^{57}Co se vkládá do látek s kubickou symetrií krystalové mříže (např. do platiny), čímž získáme potřebný zářič. [6]

2.1.6. Nízkoteplotní a vysokoteplotní Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie se používá i při pozorování spekter vzorků při nízkých teplotách (1 K až 300 K) nebo naopak při velmi vysokých teplotách (do 1500 K). K tomu je zapotřebí kryostatů nebo vysokoteplotních pecí. Na tato zařízení je kladeno několik požadavků:

- rychlý náběh požadované teploty
- stabilní teplota během měření
- minimální teplotní gradient
- přesné měření teploty
- propustnost pro gama záření
- dobrá geometrie realizace experimentu
- volný pohyb zářiče vůči absorberu. [6]

Pro dosažení vyšší teploty, než je pokojová teplota, se používá elektroohřev. Při vysokoteplotních měřeních jsou často měřicí komůrky plněny plynem nebo jsou evakuovány. Pro teploty 400–700 °C se komůrky plní vzácnými plyny z důvodu zamezení oxidace vzorku. Při teplotách nad 700 °C jsou komůrky většinou evakuovány. Při vysokoteplotních měřeních v oxidačních podmínkách se často vzorek ponechá přístupný vzduchu (neevakuovaná či otevřená komůrka) nebo se komůrky plní kyslíkem. [6]

2.2. Oxidy železa

K oxidům železa řadíme šestnáct krystalických sloučenin, a navíc amorfni Fe_2O_3 . Obecně lze oxidy železa rozdělit na hydratované a nehydratované. Skupina hydratovaných oxidů obsahuje především minerály (např. goethit). Vlivem tepelného působení lze hydratovaný oxid přeměnit na nehydratovaný. Do nehydratovaných oxidů železa řadíme FeO (oxid železnatý), Fe_2O_3 (oxid železitý) a Fe_3O_4 (oxid železnato-železitý). Oxid železitý se vyskytuje ve formě polymorfů, z nichž každý má svou danou krystalickou strukturu a vlastnosti. Říkáme, že je polymorfni. [1, 7, 8]

Krystalovou strukturu oxidů železa určuje poloha aniontů O^{2-} a OH^- , které jsou objemnější než ionty Fe. Nejčastějším uspořádáním vrstev aniontů je hexagonální či kubické uspořádání. V oxidech železa může být železo buď pouze trojmocné (Fe^{3+}), pouze dvojmocné (Fe^{2+}) nebo se může nacházet v obou stavech. FeO je černý minerál zvaný wüstit, který obsahuje pouze dvojmocné železo. Oxid železitý obsahuje pouze trojmocné železo a existuje jak v krystalické, tak v amorfni formě. Dodnes bylo definováno celkem pět krystalických forem oxidu železitého: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Poslední oxidem železa je Fe_3O_4 , což je černý minerál nazývaný magnetit, který může obsahovat jak železo dvojmocné, tak železo trojmocné. [1, 4, 9]

Důvodem rozsáhlého používání oxidů železa jsou jejich vlastnosti. Využívá se především jejich tepelné a chemické stability, ale také jejich magnetických nebo sorpčních vlastností. Důležité jsou jako katalyzátory, které se využívají v průmyslu, energetickém hospodářství a pro ochranu životního prostředí. Přínosné jsou i jejich biomedicínské aplikace a využití pro čištění vody [10]. Všechny aplikace závisí na jejich vlastnostech, jako například na struktuře, velikosti částic, shlukování částic atd. Významnými aplikacemi je také povlakování oxidů železa různými organickými i anorganickými materiály. [4, 7, 11, 12]

Tyto oxidy železa jsme schopni vytvořit v různých velikostech, morfologiích, s velkým rozsahem specifické plochy povrchu ($10 - 450 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) a druhem porozity např. pomocí řízeného rozkladu prekursoru na vzduchu při minimální teplotě přeměny. Takto můžeme jednoduše syntetizovat částice amorfniho Fe_2O_3 s možností kontrolované krystalizace. [13]

2.2.1. Příprava polymorfů oxidu železa a amorfního oxidu železa

V přírodě se polymorfy oxidu železitého hojně vyskytují v minerálech a v půdách v různých velikostech a morfologiích. Není však složité je připravit uměle s možností řízení velikosti nanočástic, jejich struktury, morfologie a magnetických vlastností. Nejčastěji využívanou syntézou je tepelně indukovaná reakce v pevné fázi. Tato reakce nabízí velký výběr vhodných prekurzorů, vysoký výnos reakce a možnost získat různé fáze oxidu železa řízením podmínek syntézy (teplota, reakční atmosféra, vlhkost atd.). Nanočástice připravené touto reakcí jsou náchylné k tvorbě aglomerátů, čemuž lze zabránit například pokrytím částic vhodnou povrchově aktivní látkou. Vysoká teplota, která je v této reakci využívána, může způsobit nežádoucí spékání částic. Navzdory těmto nevýhodám je tepelná syntéza jednoduchá a levná metoda přípravy velkého množství nanočástic oxidu železa s požadovanými vlastnostmi. [14]

Existuje nespočet fyzikálních a chemických metod přípravy oxidů železa. Nejčastěji užívané metody jsou mokré chemické syntézy (např. hydrotermální syntézy) a tepelně indukovaná reakce v pevné fázi. Každá metoda má své výhody i nevýhody. Průběh reakce lze ovlivňovat například teplotou nebo koncentrací. [12]

Gregor a kolektiv [14] připravovali ze šřavelanu železnatého ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) polymorfy oxidu železitého. Cílem jejich práce bylo zjistit katalytickou účinnost nanočástic Fe_2O_3 při rozkladu peroxidu vodíku v závislosti na krystalové struktuře a specifické ploše povrchu částic. Velikost vzniklých nanočástic a jejich specifická plocha povrchu byla kontrolována změnou teploty přípravy v rozmezí od 185 °C do 500 °C. Vzorky pak byly charakterizovány pomocí rentgenové práškové difrakce (XRD), Mössbauerovou spektroskopií při nízké teplotě a ve spojení s působením vnějšího magnetického pole, metodou sorpce plynu (BET metoda) a transmisním elektronovým mikroskopem (TEM). Zjistili, že krystalová struktura (míněno obsah maghemitu a hematitu) neovlivňuje katalytickou účinnost. Katalytická účinnost výrazně závisí na ploše povrchu vzorku, kdy se s rostoucí specifickou plochou povrchu katalytická účinnost zvyšuje. Zároveň obsah amorfni fáze ve vzorku snižuje katalytickou účinnost. Při zvolených teplotách vzniklý vzorek však neobsahoval amorfni fázi oxidu železitého. Když při přípravě snižovali vrstvu prekurzoru v zapékací misce až na kritickou hodnotu (přibližně 2 mm), byl v průběhu zahřívání pozorován exoeffekt. Zvýšením reakční teploty docházelo k posunu exoeffektu ke kratšímu časovému horizontu a ke zvyšování obsahu maghemitu ve vzorku. Obsah maghemitu začal klesat nad teplotou 350 °C, kdy došlo k tepelné transformaci na hematit. Dosažení kritické tloušťky vzorku jim umožnilo řídit specifickou plochu povrchu vzorku a obsah maghemitu a hematitu ve vzorku pomocí úpravy teploty přípravy.

Ve svém článku [8] Heřmánek a kolektiv popisují přípravu mezoporézního heterogenního katalyzátoru. Tento katalyzátor se specifickou plochou povrchu $440 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ obsahuje velmi malé (menší než 5 nm) částice amorfniho železa a nanokrystalického $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Katalyzátor byl připraven kvazi-izotermním rozkladem šřavelanu železitého ($\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Rozklad probíhal tři hodiny při teplotě

175 °C. Pro zkoumání vzorku byla použita XRD a Mössbauerův spektrometr. Rentgenová prášková difrakce předpověděla přítomnost nanokrystalického Fe₂O₃. Pomocí Mössbauerova spektrometru zjistili přítomnost vznikajícího superparamagnetického Fe₂O₃ a potvrdili malé rozměry částic. Aby zjistili, co je příčinou superparamagnetického chování, naměřili mössbauerovská spektra vzorku při teplotě 5 K bez a v přítomnosti vnějšího magnetického pole o magnetické indukci 5 T. Porovnáním těchto spekter lze rozeznat amorfni a nanokrystalické fáze vzorku. Ve vzorku bylo objeveno nanokrystalické γ -Fe₂O₃ a amorfni Fe₂O₃, což připisují nízké teplotě (175 °C) a malému času zahřívání (3 hodiny). Kombinací nízké teploty a krátkého času pečení se předchází intenzivnímu růstu částic a zároveň je dostačující pro vznik nanokrystalů γ -Fe₂O₃, kterých Mössbauerova spektroskopie potvrdila cca. 70 %.

Podobným způsobem lze při teplotě 175 °C připravit ze šřavelanu železnatého amorfni Fe₂O₃ a z něj pak kontrolovanou jednkrokovou krystalizací hematit, jak to udělali Heřmánek a kolektiv [15]. Prekurzor byl nejprve jemně rozemletý v achátové misce a 1 g této látky byl rozložen v kelímku ve vrstvě 1 mm. Poté byl zahříván při teplotě 175 °C po různé časy (6–100 hodin). Pro každý čas byla získána jiná specifická plocha povrchu nanočástice. Vzorky byly podrobeny XRD a Mössbauerově spektroskopii, včetně působení magnetického pole, čímž mohly být rozeznány amorfni a krystalické struktury ve vzorcích. Dále byly studovány změny velikosti částic vysokorozlišovacím transmisním elektronovým mikroskopem (HRTEM) a specifická plocha povrchu metodou sorpce plynu. Katalytická účinnost syntetizovaných nanočástic byla testována sledováním rozkladu peroxidu vodíku. Největší specifickou plochu povrchu (401 m²g⁻¹) měl amorfni nanoprášek, který měl nejmenší katalytickou účinnost. Oproti tomu největší účinnosti dosáhnul vzorek s menší specifickou plochou povrchu (337 m²g⁻¹), který obsahoval krystalickou fázi α -Fe₂O₃.

2.2.2. Polymorfy oxidu železitého

V této kapitole budou podrobněji popsány jednotlivé krystalické formy oxidu železitého tzv. polymorfy. Jak již bylo zmíněno výše, existuje pět typů těchto polymorfů a liší se ve své struktuře, přípravě, fyzikálních vlastnostech, využití apod.

α -Fe₂O₃ (hematit)

Hematit se v přírodě vyskytuje ve formě červenohnědého minerálu. Lze jej nalézt v horninách i v půdě. Ve formě nanočástic může nabývat různých tvarů jako např. desky, koule apod. α -Fe₂O₃ je termodynamicky nejstabilnější fází ze všech polymorfů oxidu železitého, a proto jej lze získat tepelně indukovanou transformací z jiných polymorfů. Má romboedricky centrovanou hexagonální strukturu korundového typu. Hexagonální uspořádání iontů O²⁻ je těsné, kde dvě třetiny oktaedrických dutin jsou obsazeny ionty Fe³⁺. Hematit krystalizuje ve skupině označené $R\bar{3}c$, která má mřížkové parametry $a = b = 5,036 \text{ \AA}$ a $c = 13,749 \text{ \AA}$. Jestliže je na krystal aplikován tlak, jeho struktura se změní na ortorombický krystal s mřížkovými parametry $a = 4,580 \text{ \AA}$, $b = 4,950 \text{ \AA}$ a $c = 6,720 \text{ \AA}$. Má dvě teploty magnetické přeměny. Pod teplotou 260 K (Morinova teplota) se α -Fe₂O₃ chová jako ideální antiferomagnet. Při teplotě 260 K je slabě feromagnetický. Nad teplotou 950 K (Néelova teplota) hematit ztrácí svoje magnetické uspořádání a stává se paramagnetickým. Tyto dva magnetické přechody však nemají přesně danou teplotu přechodu, protože teplota přechodu je značně ovlivněna například působením vnějšího magnetického pole, nerovnostmi v krystalové mřížce nebo velikostí částic. V případě, kdy bude rozměr částice α -Fe₂O₃ menší než 10 nm, se může objevit superparamagnetismus. Ten lze odstranit snížením teploty pod tzv. blokovací teplotu. [4, 11, 12]

α -Fe₂O₃ lze připravit rozkladem směsí obsahujících Fe^{II} a Fe^{III} nebo tepelným rozkladem jiných oxidů železa. Nejjednodušeji jej však lze připravit ze všech polymorfů oxidu železitého. Historicky prvním použitím hematitu bylo jeho využití při výrobě červených barviv. Dalším výhodným použitím je fotokatoda v solárním článku. Lze jej také využít např. pro konstrukci elektrod pro výrobu vodíku nebo jako součást detektoru vlhkosti nebo plynu [16] (např. etanolu a formaldehydu). Vzhledem ke slabému magnetickému chování se α -Fe₂O₃ téměř nevyužívá v odvětví průmyslu využívající magnetismus. [11, 12]

Při pokojové teplotě mössbauerovské spektrum α -Fe₂O₃ zobrazuje jeden sextet s hyperjemnými parametry (viz. Tabulka 1). [1]

β -Fe₂O₃

Tento polymorf oxidu železitého je velmi vzácný a vyskytuje se pouze ve formě částic o velikosti nanometrů. V přírodě zatím objeven nebyl. β -Fe₂O₃ má prostorově centrovanou kubickou strukturu a krystalizuje ve skupině označené $Ia\bar{3}$, která má mřížkové parametry $a = 9,393 \text{ \AA}$. Jako jediný z polymorfů oxidů železa je paramagnetický při pokojové teplotě, díky čemuž jej lze snadno rozlišit od ostatních polymorfů. Pod teplotou mezi 100 K a 119 K (Néelova teplota) se stává antiferomagnetickým. Takto je však termodynamicky nestabilní, proto se přeměňuje

na α -Fe₂O₃ nebo γ -Fe₂O₃. Při teplotě vyšší než přibližně 800 K se velmi snadno transformuje na α -Fe₂O₃. [5, 11, 12]

β -Fe₂O₃ může nalézt využití v optoelektronice díky svým absorpčním a transmisním vlastnostem ve viditelné oblasti elektromagnetického záření. Při pokojové teplotě mössbauerovské spektrum β -Fe₂O₃ zobrazuje dva rozeznatelné dublety. [1, 5, 11]

γ -Fe₂O₃ (maghemit)

Maghemit je po hematitu druhým nejčastějším polymorfem oxidu železitého v přírodě, kde vzniká zvětváním Fe₃O₄ nebo například jako produkt zahřívání hydroxidů. γ -Fe₂O₃ je červenohnědý magnetický materiál, který má stejnou krystalickou strukturu jako magnetit a stejné chemické složení jako hematit. Existuje několik způsobů přípravy nanometrického γ -Fe₂O₃ (ve formě nanočástic, nanoprášku, tenkého filmu atd.), v rámci kterých lze řídit jejich velikost, morfologii, čistotu, magnetické vlastnosti apod. Má inverzní spinelovou strukturu a krystalizuje ve skupině označené P4₁32, která má mřížkové parametry $a = 8,351 \text{ \AA}$. Jeho kationty Fe³⁺ se nacházejí v tetraedrických dutinách. Oktaedrické dutiny mohou být vakantní. Byly pozorovány nejméně tři možné krystalové struktury γ -Fe₂O₃ závislé na rozměru a uspořádání prázdných oktaedrů. Maghemit má dvě magnetické podmříže, které mají za důsledek ferimagnetické chování. Při rozměrech nanočástic pod přibližně 30 nm vykazuje superparamagnetické chování. Jeho strukturou a magnetickými vlastnostmi se zabýval Tuček a kolektiv [17, 18], kdy jako hlavní charakterizační metodu použili Mössbauerovu spektrometrii bez a ve spojení s působením vnějšího magnetického pole. γ -Fe₂O₃ je nejdůležitějším a nejpřínosnějším polymorfem oxidu železitého, protože jeho využití je rozsáhlé pro své magnetické a povrchové vlastnosti. Jeho dalšími výhodami je to, že je netoxický, biologicky rozložitelný a chemicky stabilní. Nachází své uplatnění v průmyslu využívajícím magnetické materiály, v medicíně a biotechnologiích a v chemickém průmyslu. [1, 4, 11, 12]

Jestliže je γ -Fe₂O₃ zahříván, transformuje se na α -Fe₂O₃. Teplota této transformace je ovlivněna velikostí, specifickou plochou povrchu a morfologií částice, fyzikálními podmínkami během transformace atd. Protože je těchto faktorů spousta, nelze přesně stanovit teplotu transformace, ale vyskytuje se v rozmezí od 600 do 1300 K. Při pokojové teplotě mössbauerovské spektrum γ -Fe₂O₃ zobrazuje jeden sextet. [1]

Magnetické nanočástice oxidu železa jsou nejužívanější v biomedicínských aplikacích díky jejich nízké ceně, nízké toxicitě a unikátním magnetickým vlastnostem. Patří zde magnetit a maghemit, které navíc mají i superparamagnetické vlastnosti, když se velikost jejich částic sníží pod 20 nm. Nazývají se superparamagnetické nanočástice oxidu železa (SPIONs). Využívají se pro cílené doručování léčiv, diagnostiku (magnetická rezonance (MRI)), léčbu atd. Přípravou a využitím magnetických nanočástic oxidu železa v biomedicínských aplikacích se zabývali Sheng-Nan a kolektiv [19]. [20]

ϵ -Fe₂O₃

ϵ -Fe₂O₃ je tmavě hnědá látka, která se v přírodě nachází jen ojediněle (například v některých rostlinách a v půdách na železo bohatých). Stejně jako β -Fe₂O₃ se ϵ -Fe₂O₃ vyskytuje pouze ve formě nanostruktur. ϵ -Fe₂O₃ má ortorombickou krystalovou strukturu a krystalizuje ve skupině označené *Pna2*, která má mřížkové parametry, jenž se mírně liší podle zdroje, ze kterého údaje čerpáme. Hodnoty mřížkových parametrů se pohybují na intervalech $a = (5,072-5,095)$ Å, $b = (8,736-8,789)$ Å a $c = (9,418-9,437)$ Å. Obsahuje šest různých pozic aniontů a čtyři pozice kationtů. Je obtížné vyrobit ϵ -Fe₂O₃ jako samostatný objekt v nanometrickém měřítku, protože je tepelně nestabilní a je to metastabilní fáze. Lze však využít např. křemennou matici, která umožňuje v jejích pórech růst nanočástic ϵ -Fe₂O₃ a zároveň zabraňuje jejich shlukování a zvyšuje jejich tepelnou stabilitu. [1, 11, 12]

Všechny způsoby uspořádání pozic aniontů a kationtů projevují jistou míru narušení, což způsobuje magnetické vlastnosti ϵ -Fe₂O₃. Jestliže ϵ -Fe₂O₃ podrobíme tepelnému působení o teplotách přibližně mezi 700 a 1300 K, transformuje se na fázi α -Fe₂O₃. Pokud je však umístěn v křemíkové matici, je tepelně stabilní až do teploty přibližně 1700 K. Sakurai a kolektiv [21] poprvé pozorovali transformaci, která obsahovala (v té době všechny) čtyři polymorfy oxidu železitého, což znamená transformaci γ -Fe₂O₃ \rightarrow ϵ -Fe₂O₃ \rightarrow β -Fe₂O₃ \rightarrow α -Fe₂O₃. [1, 11, 21, 22]

Mössbauerovské spektrum ϵ -Fe₂O₃ obsahuje čtyři dílčí magnetické komponenty (čtyři sextety). Vzhledem k tomu, že hyperjemné parametry dvou sextetů jsou téměř stejné, někdy se uvádí, že jsou to tři sextety v poměru 2:1:1. [1]

ζ -Fe₂O₃

Tuček a kolektiv ve svém článku [9] uvádí objev existence nové polymorfní formy oxidu železa, kterou nazvali ζ -Fe₂O₃. Tento oxid získali působením tlaku 30 GPa na kubický β -Fe₂O₃. Jedná se o první monoklinický polymorfní oxid železa, který je stabilní při atmosférickém tlaku a pokojové teplotě. [9]

2.2.3. Amorfni fáze oxidu železitého

Oxid železitý se vyskytuje v amorfni formě, jestliže jsou velikosti nanočástic Fe_2O_3 menší než 5 nm. Fe^{3+} ionty jsou rozmístěny v neperiodické mřížce, protože ionty jsou obklopeny kyslíkovými atomy v oktaedrickém uspořádání, které vykazují deformovanou kulovou symetrii. Existuje několik metod přípravy amorfniho Fe_2O_3 , kterými jej lze připravit ve formě nanočástic tvořících nanoprášky, tenké filmy apod. Podle způsobu přípravy a formy amorfniho Fe_2O_3 se liší jeho vlastnosti. Rozlišení amorfni od krystalické fáze Fe_2O_3 je, kvůli povrchovým efektům a efektům spojených s konečnou velikostí, pomocí některých metod obtížné (XRD, TEM), ale dobře je lze odlišit magnetizačními měřeními. Amorfni fáze má totiž magnetizační křivku bez hysterezní smyčky a neprojevuje saturaci, ačkoliv je na ni aplikováno silné magnetické pole. Problematikou rozlišení amorfni fáze od nanokrystalické se zabýval Machala a kolektiv [23]. [1, 4]

Jestliže je amorfni Fe_2O_3 vystaven tepelnému působení, krystalizuje na fázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Teplota transformace závisí na velikosti částic a dalších faktorech, pohybuje se však mezi 550 a 1000 K. Pokud vystavíme tepelnému působení amorfni Fe_2O_3 ve formě tenkých filmů, transformují se na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při teplotách okolo 550 K. Oproti tomu zahřívání amorfni Fe_2O_3 ve formě nanočástic se při teplotách vyšších než 580 K formuje v Fe_3O_4 . Mössbauerovo spektrum amorfniho Fe_2O_3 zobrazuje rozšířený dublet. Spektrum při nízké teplotě (5 K) zobrazuje rozšířený sextet. Ve srovnání se spektry $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, má amorfni Fe_2O_3 menší hodnotu magnetické indukce hyperjemného magnetického pole díky svému amorfni charakteru (viz. Tabulka 1). [1]

Zbořil a kolektiv [24] se věnovali magnetickým vlastnostem amorfni fáze oxidu železitého. Připravili termickou dekompozicí $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ monodisperzní amorfni fázi Fe_2O_3 s rozměry nanočástic od 1 nm do 4 nm. Amorfni oxid železitý projevuje specifické magnetické vlastnosti, které jsou ovlivněny mezičásticovými interakcemi a extrémně nízkou velikostí částic ve spojení s povrchovou anizotropií. Amorfni Fe_2O_3 je zajímavý díky svým širokým aplikacím jako například v nahrávacích médiích, v solární energetice, v elektronice a v katalýze. [1, 4]

2.2.4. Transformace polymorfů oxidu železitého

Vlivem zahřívání se polymorfy oxidu železitého transformují. Pokud však teplota zahřívání není dostatečná, získáváme směs různých transformovaných a netransformovaných polymorfů. Pro zjištění čistoty vzorku se používá Mössbauerova spektroskopie nebo rentgenová prášková difrakce. Jestliže však máme velmi malé částice, nejsou tyto metody dostačující. Vzhledem k tomu, že každý polymorf oxidu železitého se chová pod vlivem externího magnetického pole jinak, lze využít Mössbauerovu spektroskopii ve spojení s vnějším magnetickým polem pro lepší rozeznání polymorfů ve vzorku. [12]

V článku [11] se Machala a kolektiv věnovali transformaci polymorfů oxidu železitého při různých podmínkách. Největší důraz byl kladen na tepelně indukované transformace. Také diskutovali využití různých metod pro charakterizaci polymorfů a jejich transformace a způsob rozlišení nanokrystalické a amorfní fáze Fe_2O_3 .

Metody vyvolání transformace Fe_2O_3 se dělí na mechanické a tepelné. Mechanická metoda zahrnuje aplikaci vysokého tlaku nebo rozemílání. Tepelná metoda se dělí na izotermické a dynamické zahřívání. Transformace však nezávisí pouze na zvolené aktivaci, ale i na formě vzorku oxidu železa a parametrech částic. Nejčastější a nejjednodušší metodou vyvolání transformace oxidu železitého je tepelné působení. Další metodou může být např. laserové ozáření. [11]

Metody pro studium transformace polymorfů oxidu železitého

Základními charakterizačními metodami jsou XRD a ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie. Tyto metody poskytují také nejspolehlivější a nejdetailnější informace o průběhu transformace Fe_2O_3 . Doplnkové metody mohou být například termická analýza, mikroskopické techniky (mikroskopie atomárních sil (AFM), transmisní elektronová mikroskopie), Ramanova spektroskopie, měření magnetizace, měření specifické plochy povrchu a *in-situ* měření u vybraných metod. [11]

***In-situ* rentgenová prášková difrakce** je vhodná pro zjištění krystalové struktury, krystalinity a magnetismu vzorku při určitých podmínkách a může být použita pro sledování průběhu polymorfní transformace. Je vhodná i pro měření vzorku při vysokých teplotách. [11]

Mössbauerova spektroskopie při nízkých teplotách a ve spojení s působením externího magnetického pole umožňuje rozeznání jednotlivých polymorfů oxidu železitého na základě jejich krystalinity. Je výhodná v tom, že pomocí ní lze rozlišit krystalický $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ od amorfního Fe_2O_3 , což pomocí XRD jednoznačně většinou nelze. [11, 12]

Termická analýza je *in-situ* metoda popisující chování vzorku během zahřívání. Při polymorfních transformacích se během zahřívání hmotnost vzorku nemění, takže nelze použít termogravimetrickou analýzu (TGA), která sleduje změnu hmotnosti v závislosti na teplotě. Lze však měřit uvolněné teplo ze vzorku, které se uvolňuje, když se méně stabilní krystalová struktura mění na stabilnější formu. Toto uvolněné teplo lze měřit pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), kdy

se sleduje rozdíl v rychlosti tepelného toku do vzorku a standardu v závislosti na čase během zvoleného teplotního programu, nebo diferenční termické analýzy (DTA), kdy se monitoruje rozdíl teplot mezi vzorkem a standardem v závislosti na čase během zvoleného teplotního programu. Z výsledků měření lze zjistit, při jaké teplotě došlo k transformaci polymorfů. [11]

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) slouží k pozorování povrchů vzorků a jejich detailů. Získanými informacemi může být informace o povrchu, rozměry částic na povrchu atd. Jeho rozlišení je až 10 nm. Oproti optickým přístrojům má větší hloubku ostrosti, větší rozlišení a další. Lze pomocí něj získat i informace o prvkovém složení povrchu vzorku v kombinaci s prvkovou analýzou. [25]

Transmisní elektronová mikroskopie je užitečná pro pozorování vývoje velikosti částic a jejich morfologie během transformací Fe_2O_3 . [11]

Transformace $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ve svém článku Smrčka a kolektiv [26] popisovali transformaci, která probíhala při termickém rozkladu šťavelanu železnatého. Pro popis transformace použili Mössbauerovu spektroskopii a jaderný dopředný rozptyl synchrotronového záření. Prekurzor byl nejprve rozemlán v achátové misce po dobu 10 minut, následně byl 1 g této látky rozložen v keramické misce o průměru 2 cm a vložen do pece. Teplota byla nastavena na 350 °C a po dosažení této teploty byl vzorek vystaven tepelnému působení po určitou dobu v rozsahu od 8 do 180 minut. Po vytažení vzorků z pece byly změřeny ex-situ Mössbauerovou spektroskopií při pokojové teplotě. Zjistili, že po začátku zahřívání se šťavelan odpaří a vytvoří se amorfni oxid železitý, který vykazuje superparamagnetické chování při pokojové teplotě. Po 8 minutách izotermického zahřívání byla ve vzorku stále část šťavelanu a amorfniho Fe_2O_3 , ale zároveň se začala formovat krystalická fáze (hematit či maghemit). Amorfni oxid železa se ve vzorku vyskytoval i po 3 hodinách zahřívání (v množství 5,1%). Vzhledem k velmi malým rozdílům v hyperjemných parametrech hematitu a maghemitu obsažených ve vzorcích, nebylo možné pomocí standartního postupu analýzy spekter od sebe rozeznat tyto fáze. Použili proto jinou metodu analýzy Mössbauerových spekter, pomocí které zjistili, že v procesu zahřívání šťavelanu probíhají 3 fáze: nejprve se formuje amorfni oxid železitý, následně začíná růst částic maghemitu, a nakonec se tvoří malé krystaly hematitu z maghemitu.

Transformace $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Směs $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a superparamagnetického $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lze připravit termickým rozkladem šťavelanu železnatého. Jestliže prodloužíme dobu termického rozkladu, nastane přechod z $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Přímá transformace $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ byla pozorována při izotermickém zahřívání při teplotě 385 °C, když se nanokrystaly $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ přetvořily do mikrokystalů $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tato transformace byla studována v mnoha dalších člancích (např. Schimanke a kolektiv [27] nebo Belin a kolektiv [28]). Nakonec se zjistilo, že hranice velikosti nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ taková, aby byly termodynamicky stabilní a netransformovaly se na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, je 16 nm. Také bylo zjištěno, že teplota transformace klesá se zmenšující se velikostí částice. [11]

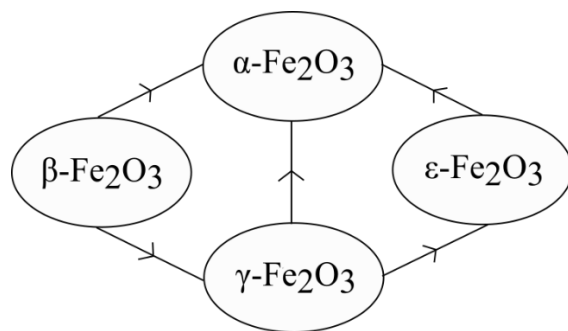
Transformace β - Fe_2O_3

Tento polymorf oxidu železitého je nestabilní při teplotách mezi 400 a 600 °C s ohledem na formu polymorfu (nanočástice, nanoprášek, film). β - Fe_2O_3 v nanopráškové formě a ve formě tenkého filmu se transformují na α - Fe_2O_3 , kdežto ve formě nanočástic se transformuje na γ - Fe_2O_3 . Je však tepelně stabilnější ve srovnání s ε - Fe_2O_3 . β - Fe_2O_3 je více tepelně stabilní, když je začleněn v matici, jako například v SiO_2 matici. [11]

ε - Fe_2O_3 jako intermediální fáze transformace

ε - Fe_2O_3 je intermediální fází při transformaci γ - Fe_2O_3 na α - Fe_2O_3 . Takto lze získat vysoce čisté objekty ε - Fe_2O_3 . Byla pozorována i transformace na β - Fe_2O_3 , jako intermediální fáze při transformaci na α - Fe_2O_3 . [11]

Na obrázku (Obrázek 2) je vyobrazeno schéma tepelně indukovaných transformací polymorfů oxidu železitého.



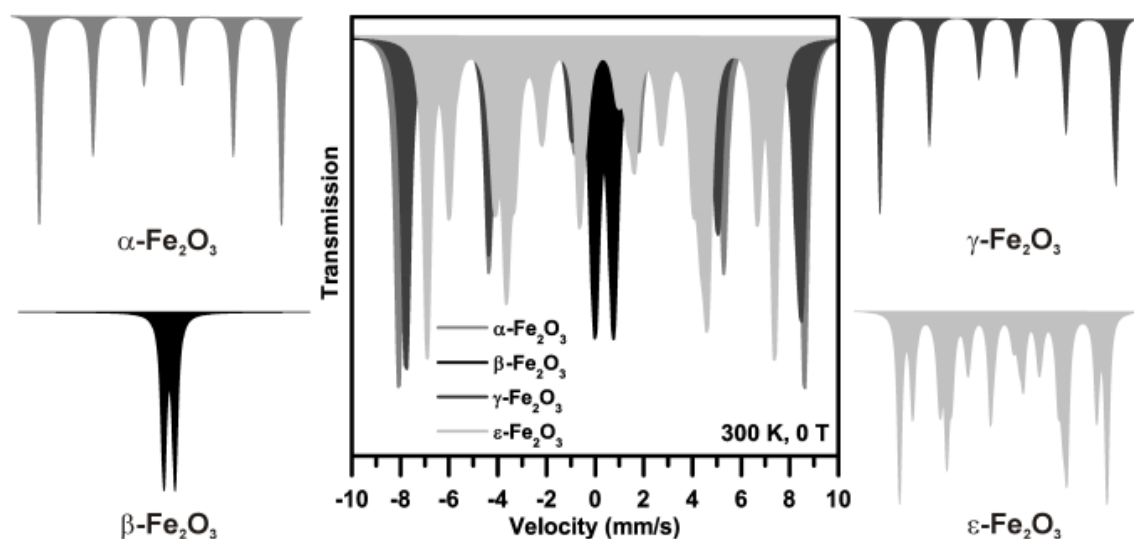
Obrázek 2 – Schéma tepelně indukovaných transformací polymorfů oxidu železitého (převzato z [12]).

2.2.5. Charakterizace oxidů železa pomocí Mössbauerovy spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie je velmi vhodná metoda pro charakterizaci oxidů železa. Hyperjemné parametry poskytují důležité informace o elektronové hustotě, symetrii a magnetických vlastnostech zkoumaného jádra. V případě aplikace Mössbauerovy spektroskopie v širokém rozsahu teplot a intenzity vnějšího magnetického pole lze pomocí ní rozlišit jednotlivé fáze oxidu železitého, včetně amorfního oxidu železitého a superparamagnetických nanočástic, a zjistit jejich vlastnosti díky jejich rozdílným krystalickým strukturám a magnetickému chování. [12, 14, 29]

Ve své práci [12] se Tuček a kolektiv věnovali charakterizaci polymorfů oxidu železitého pomocí Mössbauerovy spektroskopie bez působení vnějšího magnetického pole a s působením vnějšího magnetického pole, obojí při pokojové i nízké teplotě. Tímto způsobem lze zjistit obsah různých polymorfů oxidu železitého ve směsi vzorku.

Na obrázku (Obrázek 3) je znázorněno hypotetické Mössbauerovo spektrum obsahující všechny čtyři polymorfy oxidu železitého (kromě ζ - Fe_2O_3).



Obrázek 3 –Hypotetické mössbauerovské spektrum směsi, která obsahuje všechny čtyři polymorfy oxidu železitého (kromě ζ - Fe_2O_3) ve stejném váhovém poměru (převzato z [12]).

| Oxid | T (K) | δ (mm/s) | ΔE_Q (mm/s) | B_{hf} (T) | RA (%) | Zdroj |
|--|-------|-----------------|---------------------|--------------|--------|---------|
| α -Fe ₂ O ₃ (hematit) | RT | 0,37 | - (0,20-0,21) | 51,8 | - | 1,12,30 |
| | 5 | 0,49 | 0,41-0,42 | 54,17 | - | 12,30 |
| γ -Fe ₂ O ₃ (maghemit) | RT | 0,23 | $\leq 0,02 $ | 50,0 | - | 30 |
| | | 0,35 | - | 50,0 | - | |
| | | 0,37 | 0,00 | 50,5 | 62,5 | 1 |
| | | 0,25 | 0,00 | 50,0 | 37,5 | |
| | 5 | 0,24 | 0,00 | 48,5 | 37 | 12 |
| | | 0,37 | 0,00 | 49,1 | 63 | |
| | | 0,35 | 0,00 | 50,5 | 37 | 12 |
| | | 0,49 | 0,00 | 51,2 | 63 | |
| | | 0,40 | $\leq 0,02 $ | 52,0 | - | 30 |
| | | 0,48 | $\leq 0,02 $ | 53,0 | - | |
| Amorfní Fe ₂ O ₃ | RT | 0,45 | - | 48,0 | - | 8 |
| | | 0,33 | 0,84 | 0 | - | 24 |
| | | 0,33 | 0,76 | 0 | - | |
| | 4,2 | 0,37 | 1,03 | - | 100 | 1 |
| | | - | - | 48,5 | - | 24 |
| | | - | - | 49,1 | - | |
| | | 0,41 | - | 44,5 | - | 8 |

Tabulka 1 – Tabulka hyperjemných parametrů Mössbauerových spekter pro polymorfy oxidu železitého (hematit, maghemit) a amorfní oxid železitý (údaje převzaty z [1, 8, 12, 24, 30]). T – teplota měření (RT je pokojová teplota), δ – izomerní posun, ΔE_Q - kvadrupólové štěpení, B_{hf} - hyperjemné magnetické pole, RA - relativní zastoupení plochy spekter.

3. Experimentální část

3.1. Příprava amorfního oxidu železitého

Příprava amorfního oxidu železitého byla zvolena na základě článků [4, 8, 14, 15]. Amorfni oxid železitý byl připraven z dihydrátu šřavelanu železnatého ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (výrobce Sigma Aldrich). Nejprve byl odvážen 1 g prekursoru, který byl pak homogenizován v achátové misce po dobu 5 minut. Následně byl šřavelan rozmístěn v keramickém kelímku (průměr kelímku 8 cm, průměr dna kelímku 6 cm) do rovnoměrné vrstvy o tloušťce přibližně 1 mm. Termický rozklad šřavelanu pak probíhal v laboratorní peci (typ LE05/11, výrobce LAC s. r. o.) při teplotě 175 °C po dobu 6 hodin (včetně náběhu požadované teploty). Pro získání požadované teploty 175 °C v místě vzorku bylo potřeba na kontroléru pece nastavit 200 °C. Dekompozice probíhala izotermicky a při atmosférických podmínkách. Tímto způsobem byl připraven jeden vzorek amorfního oxidu železitého. Část vzniklého oxidu železitého byla odebrána k charakterizaci (XRD, pokojová a nízkoteplotní Mössbauerova spektroskopie a SEM) a zbytek byl podroben *in-situ* vysokoteplotní mössbauerovské studii.

3.2. Charakterizace amorfního oxidu železitého

Mössbauerovská spektra výchozích amorfních vzorků byla změřena laboratorním spektrometrem [31-33] při pokojové a nízké teplotě. Nízkoteplotní spektra byla měřena při 5, 50 a 100 K s využitím kryostatu s uzavřeným cyklem oběhu helia Cryostation (výrobce Montana Instruments).

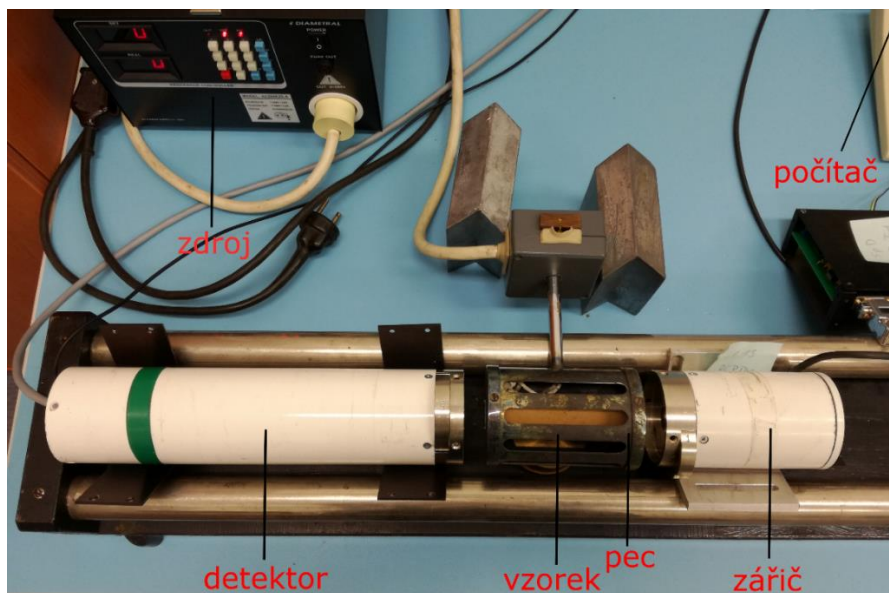
Difrakční záznamy byly měřeny na přístroji Empyrean (PANalytical, B.V.) uspořádaném v Bragg-Brentanově geometrii vybaveném automatickými divergenčními a difraktovanými protirozptylovými clonami a pozičně citlivým detektorem Pixcell. K měření bylo použito $\text{Co K}\alpha$ záření. Práškové vzorky byly nanášeny na bezdifrakční křemíkovou destičku a měřeny v rozsahu úhlů 2θ 10° až 105°. Difrakční záznamy byly zpracovány s použitím software High Score Plus ve spojení s databázemi PDF-4+ a ICSD. [34]

K získání SEM snímků vybraných vzorků byl použit skenovací elektronový mikroskop Tescan VEGA3 LMU. Měření probíhalo při urychlovacím napětí 20 kV a snímky byly vytvořeny se zvětšením přibližně 5 350×, 20 000× a 60 000×.

3.3. *In-situ* vysokoteplotní mössbauerovská studie

In-situ vysokoteplotní mössbauerovská studie krystalizace amorfního oxidu železitého byla provedena pomocí sestavy na obrázku (Obrázek 4) využitím malé laboratorní pece. Byla využita transmisní laboratorní pec (délka 105 mm, vnější průměr 72 mm, vnitřní průměr 13 mm) s maximální možnou teplotou na vzorku 590 °C. Provoz pece byl řízen programovatelným napájecím zdrojem (Diametral, model: AC250K2D-S). Velikost napájecího napětí byla vždy ručně nastavena tak, aby teplota na vzorku dosáhla po ustálení požadované teploty (do 30 minut). V průběhu měření teplota v místě vzorku kolísala vždy s odchylkou ± 2 °C. K měření teploty byl použit převodník USB-TC01 (National Instruments) s připojeným termočlánkem typu K.

Práškový vzorek byl v peci vždy rovnoměrně umístěn mezi dvěma vrstvami stlačené jemné křemenné vaty ve vertikální pozici. Křemenná vata byla zvolena z důvodu možnosti přístupu vzduchu ke vzorku a jeho transformaci. Pro následné analýzy nízkoteplotní Mössbauerovy spektroskopie, XRD a SEM byl vzorek šetrně vyjmut z křemenné vaty.



Obrázek 4 – Vysokoteplotní in-situ měřicí sestava Mössbauerova spektrometru (programovatelný napájecí zdroj, laboratorní pec se vzorkem, detektor, pohybové zařízení se zářičem, počítač).

Všechna mössbauerovská spektra byla měřena na 512 kanálů pomocí laboratorního Mössbauerova spektrometru [31-33], pracujícího v módu konstantního zrychlení a s využitím radioaktivního zdroje $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ s aktivitou 50 mCi. Průběžné ukládání mössbauerovských spekter bylo spuštěno hned od začátku ohřevu (včetně náběhu z pokojové teploty) s intervalem 30 minut. Získaná spektra byla zpracována (fitování, filtrace šumu) pomocí programu MossWinn. Hodnoty izomerního posunu byly vztaženy k měření kalibračního vzorku $\alpha\text{-Fe}$ při pokojové teplotě. Spektra v podobě grafů byla vytvořena pomocí programu Microsoft Excel 2016 a Inkscape 0.91.

Celková doba měření při každé nastavené teplotě se odvíjela od probíhající krystalizace. Vždy po ukončení krystalizace byla pec vypnuta a po jejím vychladnutí na pokojovou teplotu bylo změřeno spektrum transformovaného vzorku (bez manipulace se vzorkem).

Podle teploty, při které probíhalo měření, byly jednotlivé vzorky označeny následovně:

A – 187 °C

B – 200 °C

C – 218 °C

D – 260 °C

3.4. Následné charakterizace transformovaných vzorků

Po *in-situ* vysokoteplotní studii byl každý z transformovaných vzorků po vychladnutí podroben mössbauerovské studii při pokojové teplotě a měření pomocí XRD stejně jako pro amorfní vzorek.

4. Výsledky a diskuze

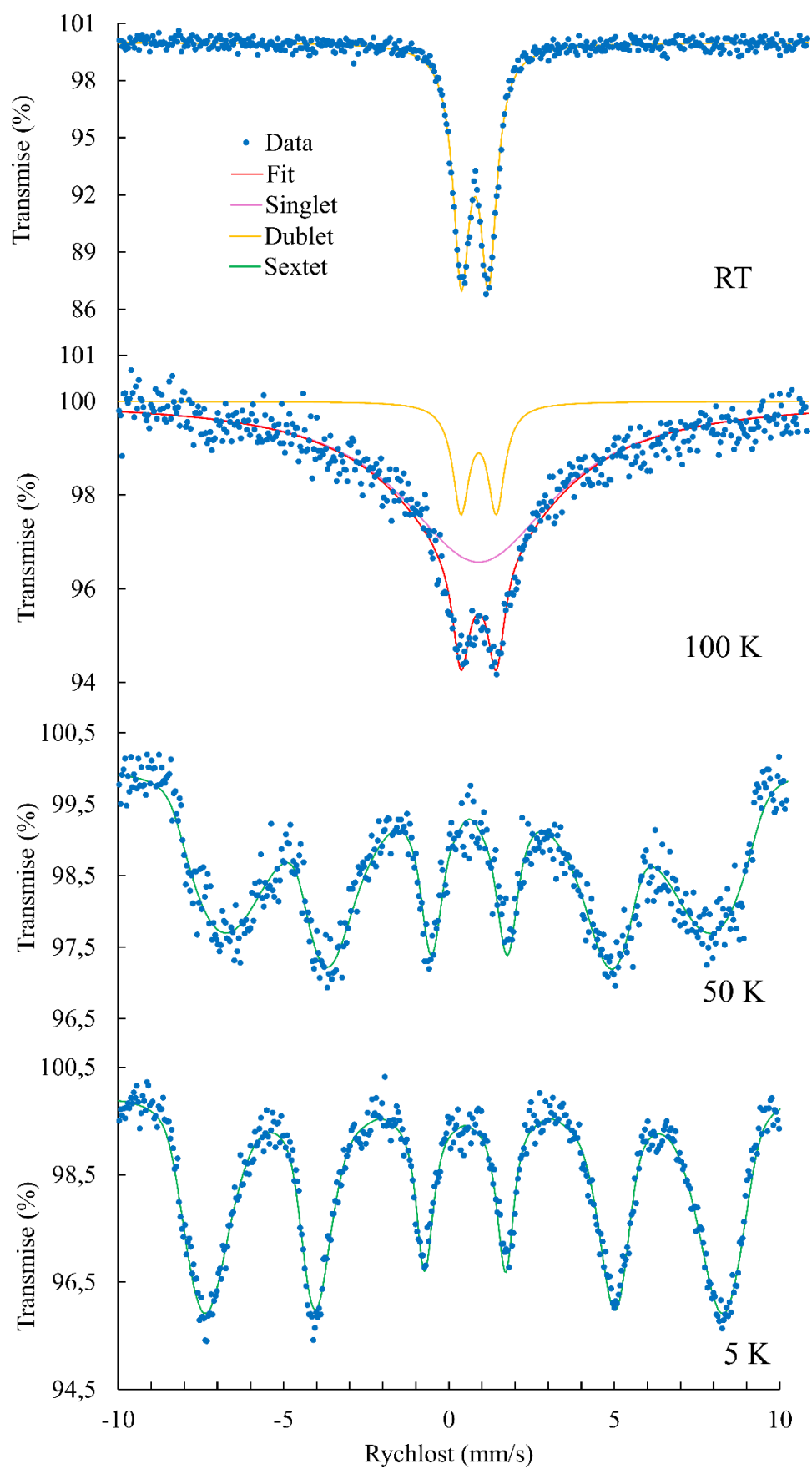
4.1. Charakterizace amorfního oxidu železitého

Mössbauerovská spektra amorfního oxidu železitého, změřená při pokojové teplotě a při nízkých teplotách, jsou zobrazena v grafu (Graf 1). Podle předpokladu, spektrum změřené při pokojové teplotě obsahuje dublet charakteristický pro superparamagnetické nanočástice Fe_2O_3 . Při snižování teploty na teplotu 100 K došlo k rozšíření dubletu a byl proto fitován pomocí dubletu a singletu. Začíná tzv. borcení spektra z dubletu na sextet, kdy se teplota přibližuje k blokovací teplotě superparamagnetických nanočástic Fe_2O_3 . Při dalším snižování teploty až na teplotu 50 K došlo úplně k přeměně dubletu na sextet. Došlo k magnetickému uspořádání nanočástic nad blokovací teplotou. Při teplotě 5 K byl naměřeným spektrem opět sextet, který měl však odlišné hyperjemné parametry než sextet naměřený při 50 K, kdy došlo k úplnému uspořádání všech nanočástic. Hyperjemné parametry těchto spekter jsou vypsány v tabulce (Tabulka 2).

Z naměřených spekter bylo možné odhadnout tzv. blokovací teplotu na interval teplot mezi 50 a 100 K, což se shoduje s výsledky měření z [24], kde stanovili Zbořil a kolektiv blokovací teplotu na hodnotu 65 K a 69 K (pro dva amorfni vzorky).

| T (K) | Podspektrum | δ (mm/s) | ΔE_Q (mm/s) | B_{hf} (T) | Šířka čáry | RA (%) |
|-------|-------------|-----------------|---------------------|---------------------|------------|--------|
| RT | Dublet | 0,35 | 0,79 | - | 0,57 | 100 |
| 100 | Singlet | 0,46 | - | - | 5,43 | 88 |
| | Dublet | 0,46 | 1,02 | - | 0,58 | 12 |
| 50 | Sextet | 0,48 | -0,04 | 41,01 | 0,58 | 100 |
| 5 | Sextet | 0,47 | -0,03 | 46,05 | 0,52 | 100 |

Tabulka 2 – Tabulka hyperjemných parametrů mössbauerovských spekter pro amorfni oxid železitý naměřených při pokojové teplotě (RT) a při nízkých teplotách. T – teplota měření, δ – izomerní posun, ΔE_Q - kvadrupólové štěpení, B_{hf} - hyperjemné magnetické pole, RA - relativní zastoupení plochy spekter.

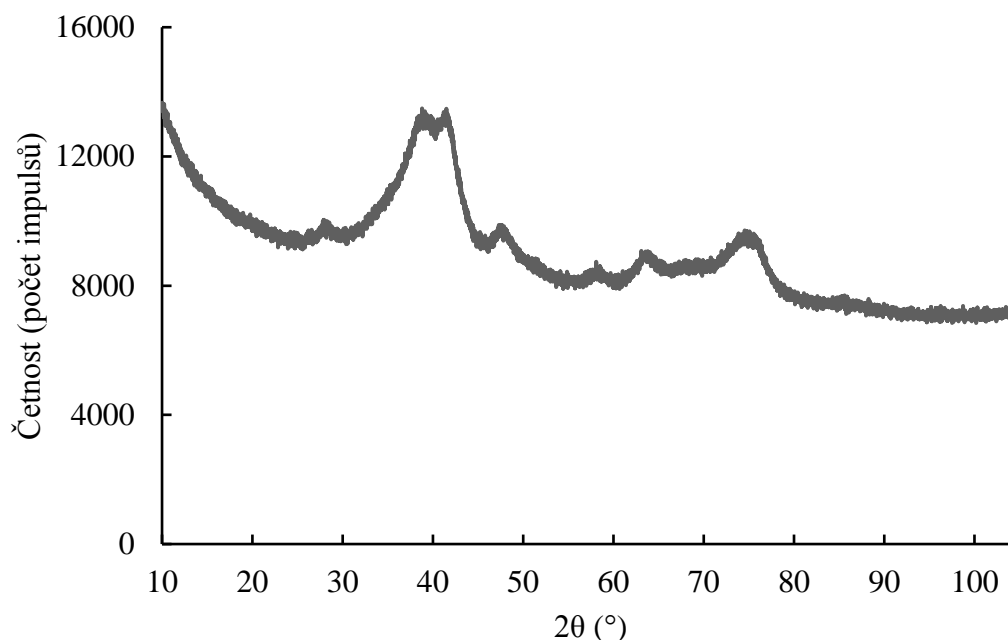


Graf 1 – Mössbauerovská spektra výchozího vzorku (amorfního oxidu železitého) změřená při pokojové teplotě a při 100, 50 a 5 K.

Měření pomocí XRD bylo spíše orientační a je znázorněno na grafu (Graf 2). Na získaná data (Tabulka 3) je potřeba dívat se s odstupem. Jedná se víceméně o rentgenoamorfni materiál, nicméně lze jej odhadnout i na směs hematitu s maghemitem. [34] Z měření byl získán hmotnostní podíl krystalických fází a střední velikost koherentních domén (MCL). Podle odhadu se ve vzorku amorfního oxidu železitého nacházelo 75 % hematitu a 25 % maghemitu, kdy každá z fází měla střední velikost koherentních domén 4 nm.

| Vzorek | MCL (nm) | Zastoupení (hm.%) | Složení |
|--|----------|-------------------|----------|
| Amorfni Fe ₂ O ₃ | 4 | 75 | hematit |
| | 4 | 25 | maghemit |

Tabulka 3 – Vypočítané hodnoty z XRD analýz amorfního vzorku. MCL – střední velikost koherentních domén.



Graf 2- XRD záznam vzorku amorfního oxidu železitého.

Snímky pořízené pomocí skenovacího elektronového mikroskopu jsou zobrazeny zde a v přílohách (Obrázek 5, P1 a P2).



Obrázek 5 – Snímek ze SEM výchozího vzorku (amorfního oxidu železitého) pořízený při zvětšení 60 100×.

Měření pomocí SEM neumožnilo přímo zobrazit nanočástice. Pro zobrazení nanočástic by bylo potřeba použít například HRTEM. Na snímku (Obrázek 5) lze vidět pouze částice prekursoru ve tvaru tyčinky, které jsou tvořeny nanočásticemi amorfního Fe_2O_3 . Z měření pomocí XRD bylo rovněž zjištěno, že materiál není sférického tvaru, ale je v určitých směrech preferenčně dlouhý, což je v souladu s analýzou pomocí SEM.

Měření tedy potvrdila amorfní (ne plně krystalickou) strukturu vytvořeného Fe_2O_3 s předpokladem na složení ze superparamagnetických nanočástic Fe_2O_3 . Detailnější analýza by byla vhodná pomocí Mössbauerovy spektroskopie při 5 K a 5 T, která v době měření nebyla dostupná.

4.2. *In-situ* vysokoteplotní mössbauerovská studie

Naměřená mössbauerovská spektra byla fitována vždy po 3-hodinovém sběru dat. Případná dodatečná spektra byla fitována po hodině či po dvou. Hyperjemné parametry naměřených mössbauerovských spekter, která byla pro nás důležitá, jsou vypsány v tabulce (Tabulka 4). Jedná se o spektra na začátku zahřívání vzorku, spektra, ve kterých byla podspektra dublet/sextet ve stejném poměru cca 50/50, a konečná spektra. Tato naměřená spektra jsou zobrazená v grafech (Graf 3-6). Na začátku zahřívání byl vždy dublet, tedy spektrum výchozího amorfního vzorku. Tabulky s hyperjemnými parametry všech naměřených spekter jsou dostupné v příloze (Tabulka P1 – P4). Dále bude diskutován každý vzorek zvlášť.

Vzorek A

První vzorek byl podroben tepelnému působení při teplotě 187 °C po dobu 45 hodin. Jak je vidět z tabulky (Tabulka 4) a grafu (Graf 3) ani po 45 hodinách nebyla pozorována transformace amorfního oxidu železitého na krystalickou fázi, což bylo nejspíše způsobeno nízkou teplotou, která nebyla dostatečně vysoká pro transformaci. Došlo pouze ke změně hyperjemných parametrů, dublet však zůstal zachován.

Vzorek B

Druhý vzorek byl podroben tepelnému působení při teplotě 200 °C po dobu 90 hodin. Mössbauerova spektra tohoto vzorku jsou zobrazena v grafu (Graf 4). Mezi 15. a 18. hodinou je spektrum složeno z dubletu a sextetu. V tomto čase bylo ve vzorku pozorováno téměř poloviční zastoupení amorfní fáze a krystalické fáze. Ve spektru mezi 87. a 90. hodinou spektrum stále obsahuje kromě sextetu i dublet, a tedy ani po 90ti hodinách nedošlo k úplnému vymizení amorfního oxidu železitého (7 %).

Vzorek C

Další vzorek byl podroben tepelnému působení při teplotě 218 °C po dobu 45 hodin. Mössbauerova spektra tohoto vzorku jsou zobrazena v grafu (Graf 5). Mezi 12. a 14. hodinou je spektrum složeno ze sextetu a dubletu a bylo pozorováno téměř poloviční zastoupení amorfní fáze a krystalické fáze. Spektrum naměřené mezi 42. a 45. hodinou stále obsahuje kromě sextetu i dublet, tudíž ani po 45 hodinách nedošlo k úplnému vymizení amorfního oxidu železitého (12 %).

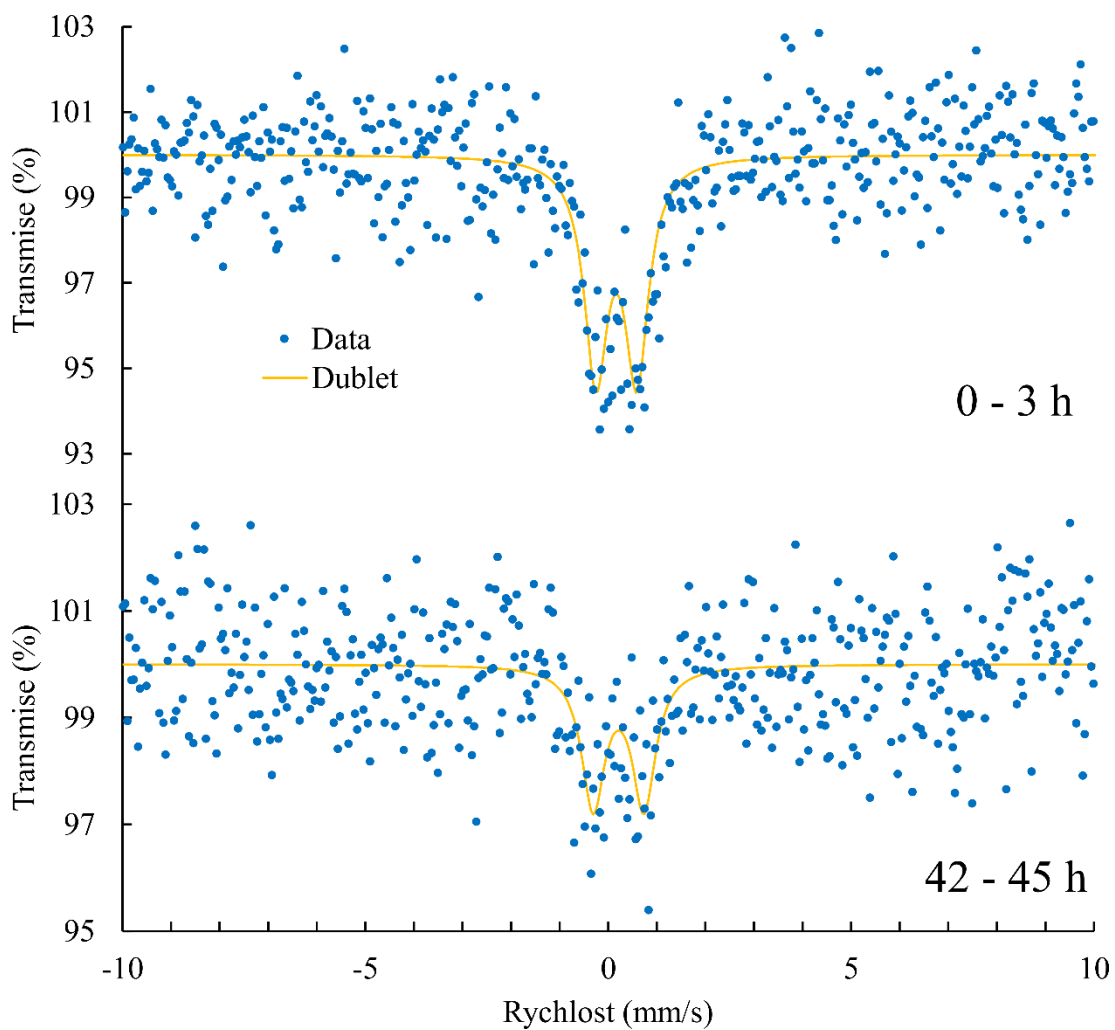
Vzorek D

Poslední vzorek byl podroben tepelnému působení při teplotě 260 °C po dobu 45 hodin. Hned na začátku měření, mezi 3. a 4. hodinou, bylo pozorováno poloviční zastoupení amorfní fáze a krystalické fáze. Spektrum bylo složeno ze sextetu i dubletu (viz Graf 6). V konečném spektru (mezi 42. a 45. hodinou) je již pouze sextet. To znamená, že vzorek obsahoval pouze krystalickou fázi. K úplnému vymizení amorfní fáze došlo již po 33 hodinách (viz Tabulka P4).

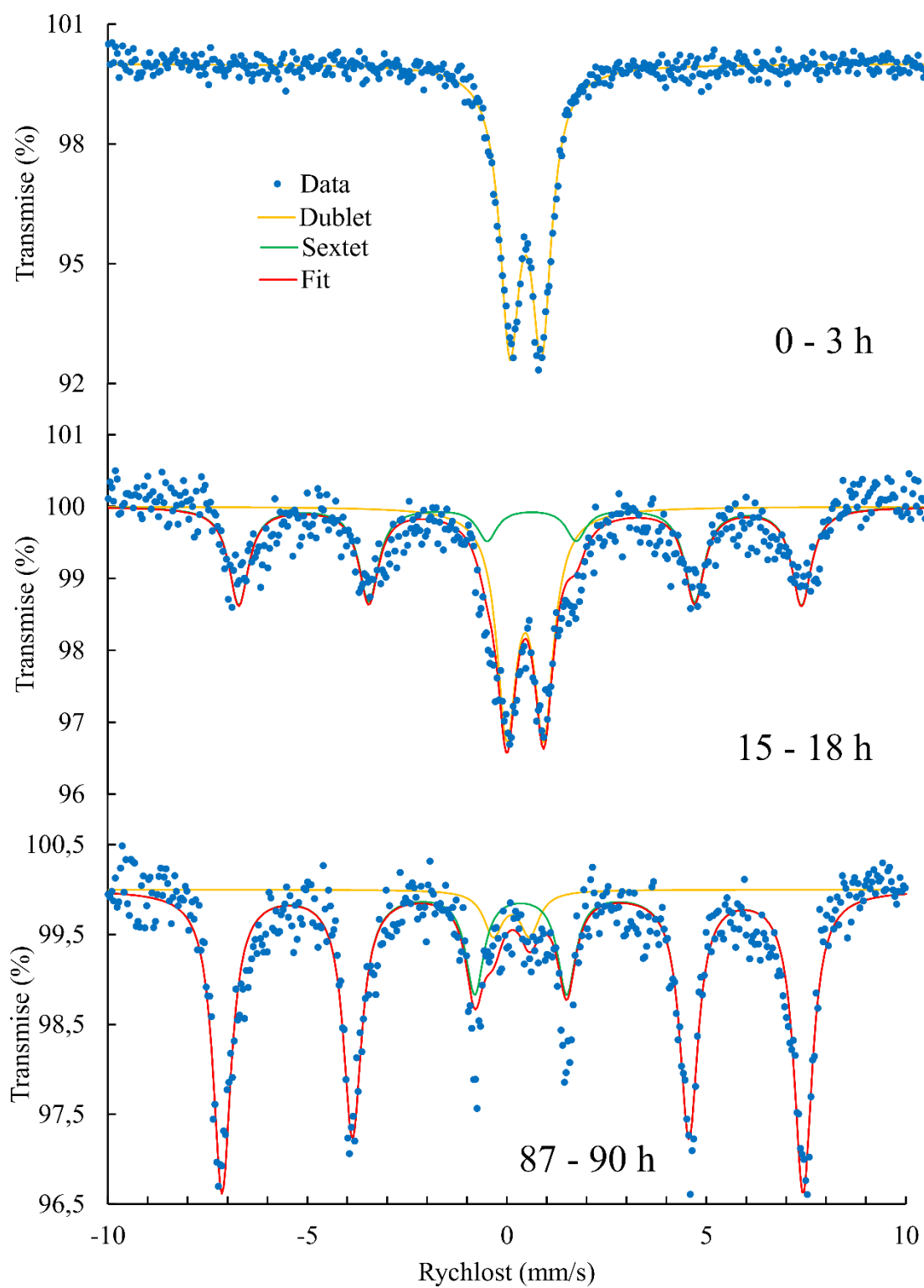
V důsledku nízké statistiky dílčích spekter a vlivu vysoké teploty nelze přesně určit krystalickou fázi Fe₂O₃. Proto je v tabulce (Tabulka 4) uvedeno značení α/γ -Fe₂O₃.

| Vzorek | T (°C) | t (h) ^a | δ (mm/s) | ΔE_Q (mm/s) | B_{hf} (T) | RA (%) | Složení |
|--------|--------|--------------------|-----------------|---------------------|---|--------|---|
| A | 187 | 3 | 0,17 | 0,84 | - | 100 | am-Fe ₂ O ₃ |
| | | 45 | 0,21 | 1,04 | - | 100 | |
| B | 200 | 3 | 0,21 | 0,77 | - | 100 | am-Fe ₂ O ₃ |
| | | 18 | 0,21 | 0,90 | - | 49 | am-Fe ₂ O ₃ |
| | | | 0,22 | -0,28 | 42,76 | 51 | α/γ -Fe ₂ O ₃ |
| | | 90 | 0,12 | 0,91 | - | 7 | am-Fe ₂ O ₃ |
| 0,25 | -0,20 | | 45,27 | 93 | α/γ -Fe ₂ O ₃ | | |
| C | 218 | 3 | 0,20 | 0,78 | - | 100 | am-Fe ₂ O ₃ |
| | | 14 ^b | 0,18 | 0,86 | - | 48 | am-Fe ₂ O ₃ |
| | | | 0,27 | -0,24 | 42,76 | 52 | α/γ -Fe ₂ O ₃ |
| | | 45 | 0,10 | 1,00 | - | 12 | am-Fe ₂ O ₃ |
| 0,23 | -0,19 | | 44,42 | 88 | α/γ -Fe ₂ O ₃ | | |
| D | 260 | 3 | 0,17 | 0,82 | - | 100 | am-Fe ₂ O ₃ |
| | | 4 ^c | 0,15 | 0,88 | - | 46 | am-Fe ₂ O ₃ |
| | | | 0,18 | -0,28 | 41,70 | 54 | α/γ -Fe ₂ O ₃ |
| | | 45 | 0,20 | -0,22 | 44,16 | 100 | α/γ -Fe ₂ O ₃ |

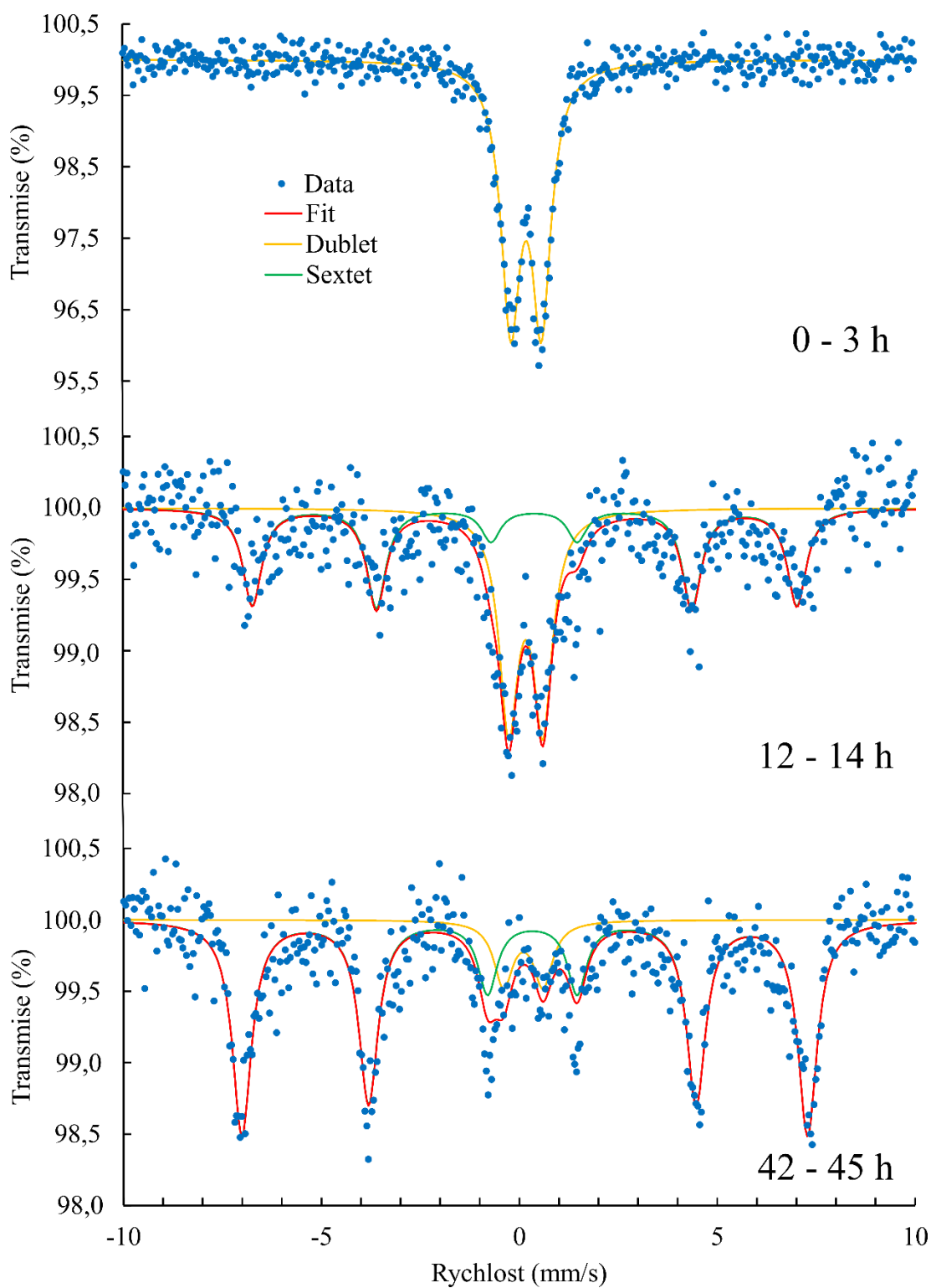
Tabulka 4 – Tabulka s hyperjemnými parametry mössbauerovských spekter vzorků naměřených in-situ při vysokých teplotách. T – teplota měření, t – čas měření, δ – izomerní posun, ΔE_Q - kvadrupólové štěpení, B_{hf} - hyperjemné magnetické pole, RA - relativní zastoupení plochy spekter. ^a Čas měření je vždy v rozsahu 3 hodin, tzn. např. 3 znamená měření od začátku až do 3. hodiny. ^b Čas měření mezi 12. a 14. hodinou. ^c Čas měření mezi 3. a 4. hodinou.



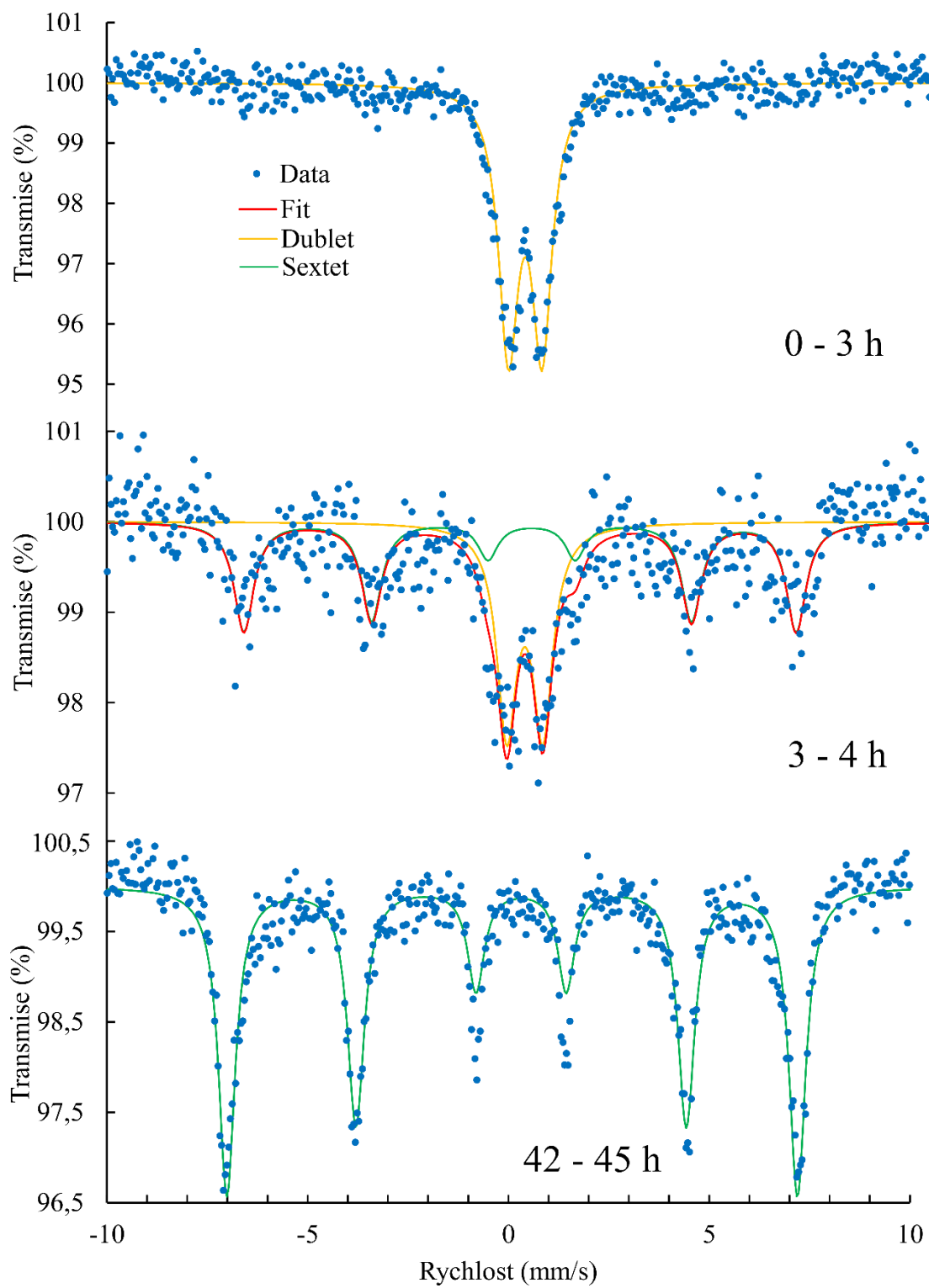
Graf 3 – Mössbauerovská spektra vzorku A změřená in-situ při teplotě 187 °C.



Graf 4 - Mössbauerovská spektra vzorku B změřená in-situ při teplotě 200 °C.



Graf 5 - Mössbauerovská spektra vzorku C změřená in-situ při teplotě 218 °C.



Graf 6 - Mössbauerovská spektra vzorku D změřená in-situ při teplotě 260 °C.

Výsledky analýzy *in-situ* spekter

Pro lepší znázornění hyperjemných parametrů naměřených spekter, jsou jednotlivé hyperjemné parametry vyneseny do grafů (Graf 7–11).

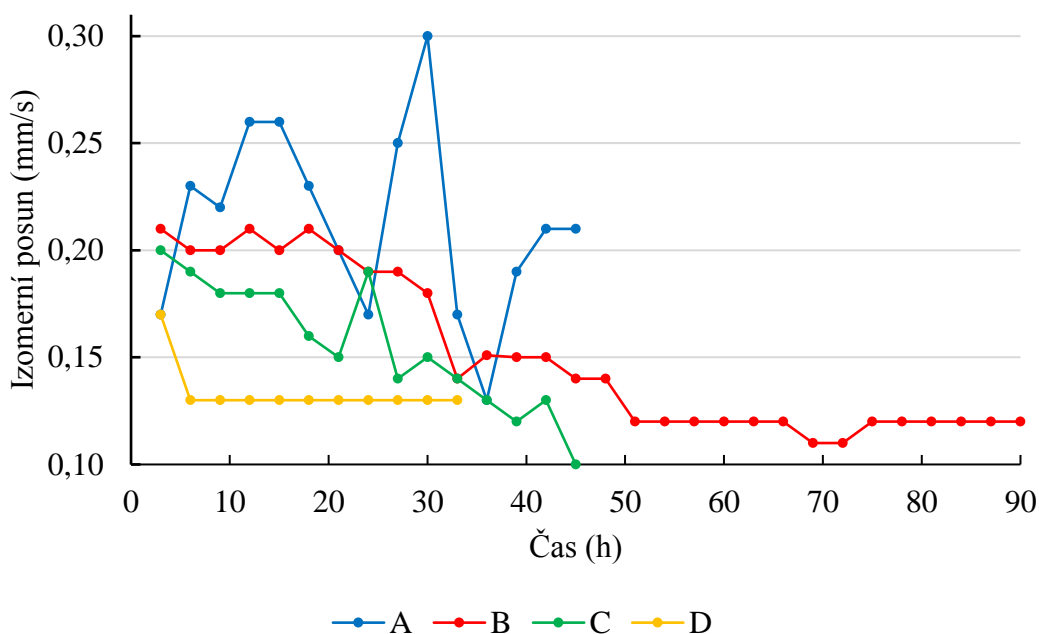
Z grafů lze vyčíst, že **izomerní posun dubletu** příslušejícímu amorfní fázi se pohybuje v intervalu mezi 0,1 a 0,3 mm/s a s časem jeho hodnota téměř u všech vzorků klesá. U vzorku **A** tato hodnota kolísá (Graf 7).

Pro **kvadrupólové štěpení dubletu** získáváme hodnoty od 0,7 do přibližně 1 mm/s. Hodnoty kvadrupólového štěpení pro všechny vzorky s časem stoupají až na určitou hodnotu, na které se hodnota ustálí (Graf 8).

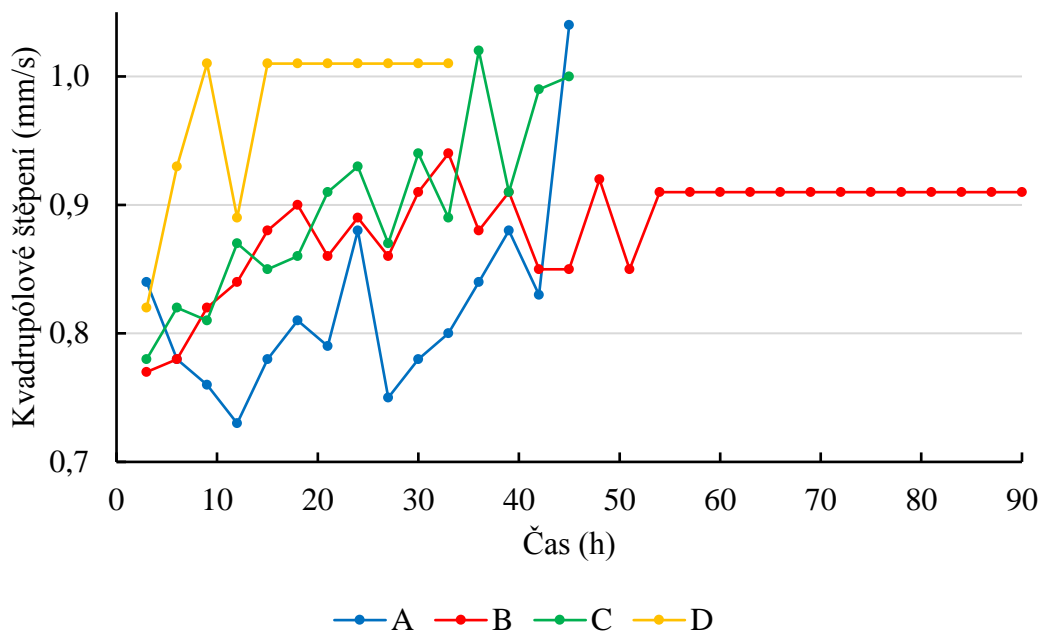
Hodnoty **izomerního posunu sextetu** příslušejícímu oxidické fázi se pohybují v rozmezí 0,19 a 0,26 mm/s. Hodnoty pro vzorek **B** a **C** nejprve stoupají. Hodnoty izomerního posunu pro vzorek **B** se pak ustalují kolem hodnoty 25 mm/s. Pro vzorek **C** tyto hodnoty kolísají a mírně klesají. U vzorku **D** hodnoty izomerního posunu kolísají mezi hodnotami 0,20 a 0,21 mm/s (Graf 9).

Hodnoty **kvadrupólové štěpení sextetu** jsou v záporné oblasti od -0,30 do -0,16 mm/s. Pro vzorek **B** tyto hodnoty nejprve stoupají a pak kolísají kolem hodnoty -0,21 mm/s. Hodnoty pro vzorky **C** a **D** rovněž kolísají kolem hodnoty -0,21 mm/s (Graf 10).

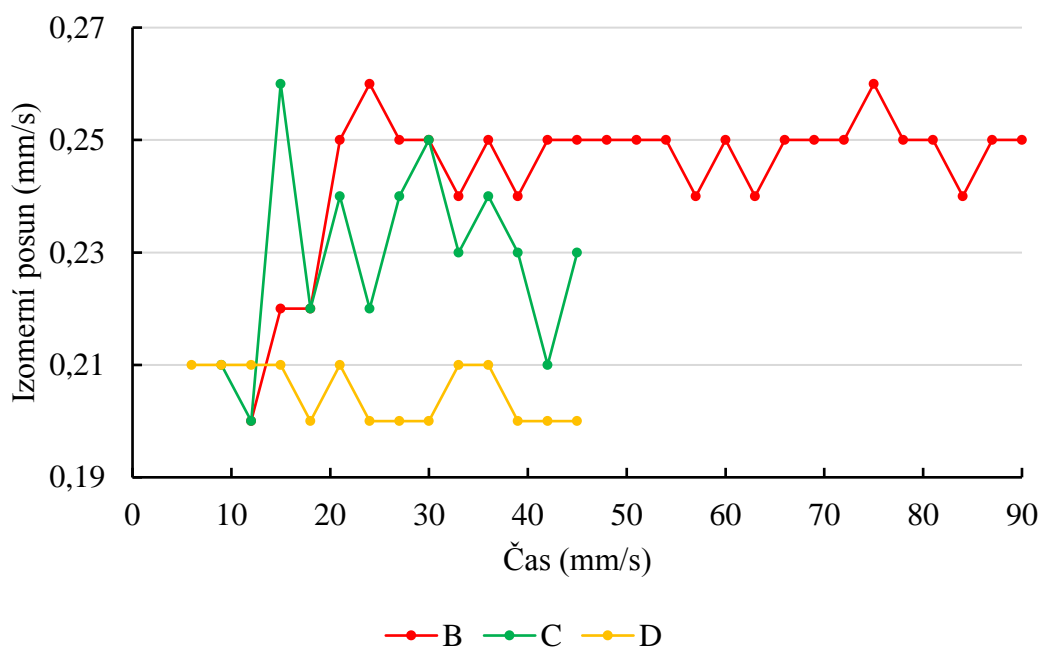
Velikost **hyperjemného magnetického pole** sextetu se pohybuje od 41,32 do 45,32 T. Jeho hodnoty pro všechny vzorky s časem měření stoupají (Graf 11).



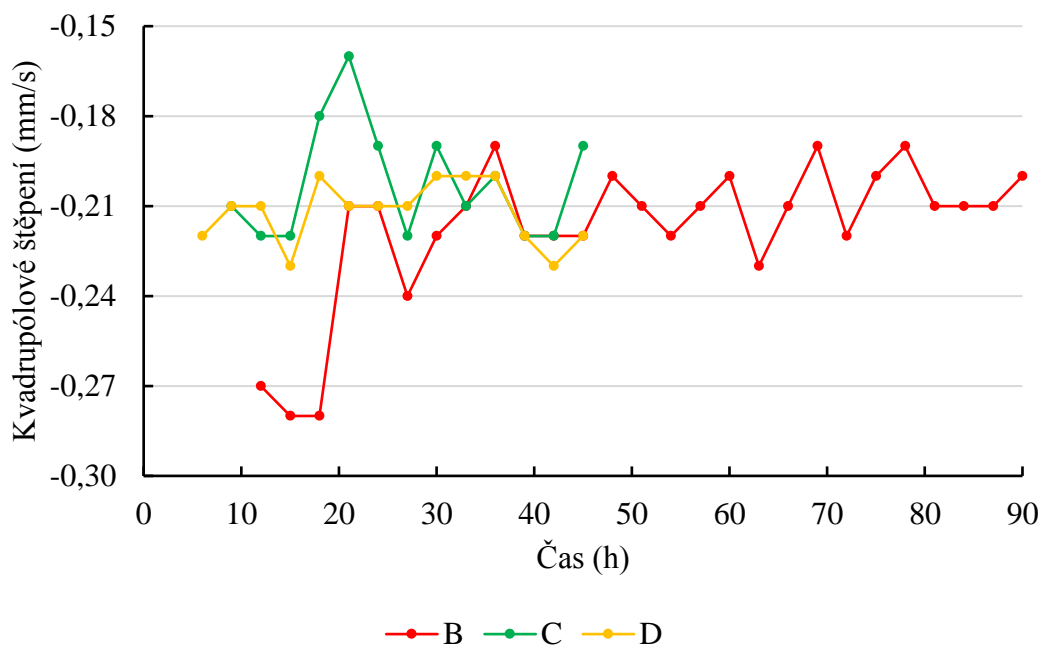
Graf 7 – Graf závislosti hodnoty izomerního posunu dubletu vzorků A-D na čase.



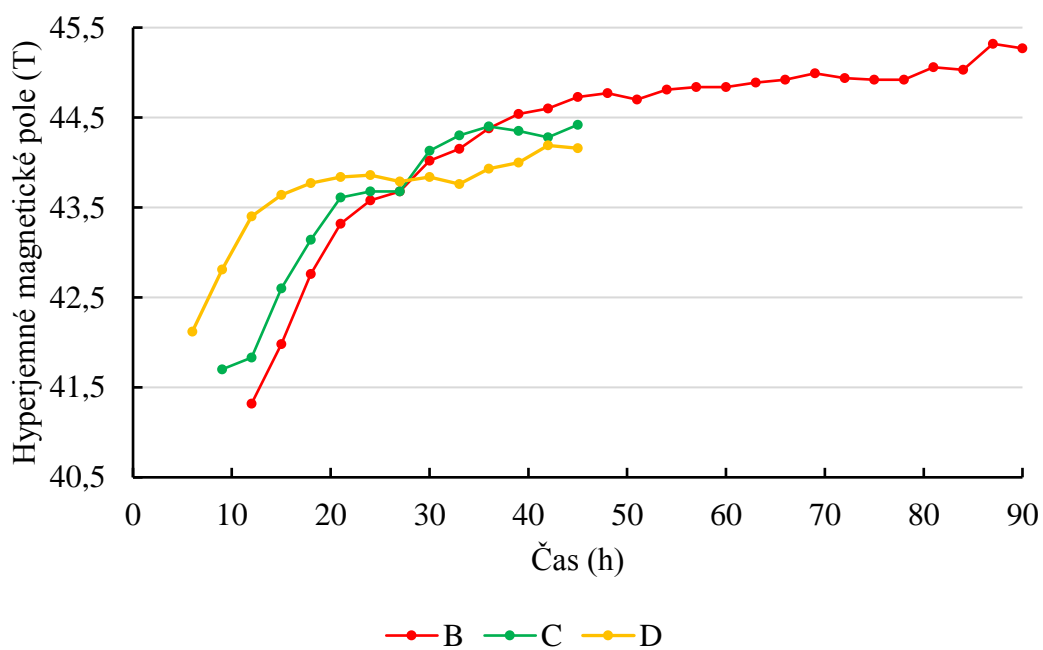
Graf 8 – Graf závislosti hodnoty kvadrupólového štěpení dubletu vzorků A-D na čase.



Graf 9 – Graf závislosti hodnoty izomerního posunu sextetu vzorků B-D na čase.

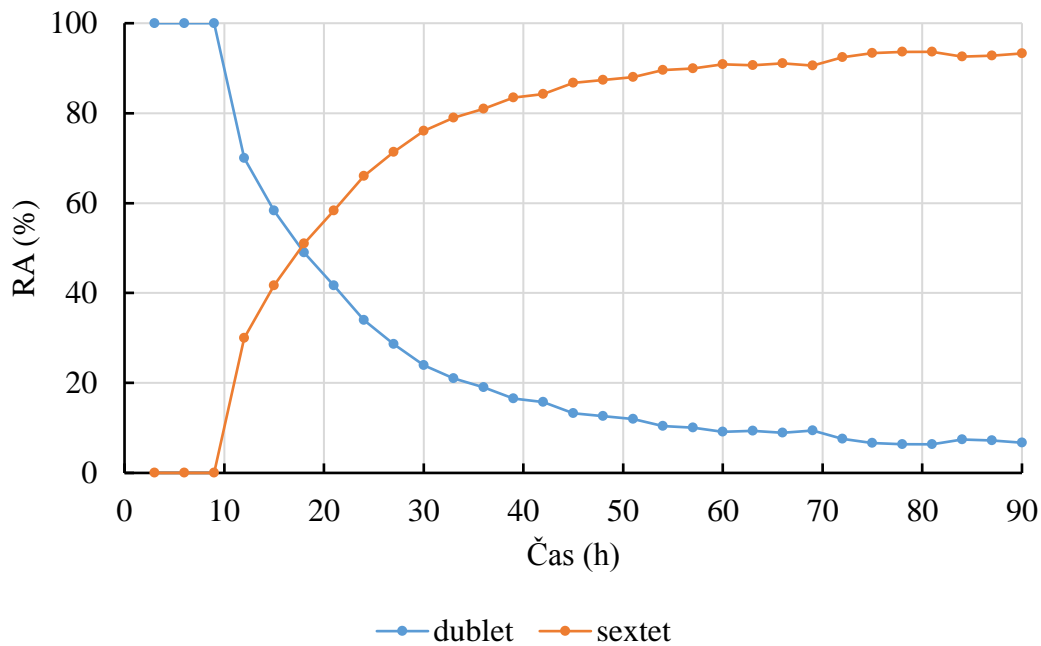


Graf 10 – Graf závislosti hodnoty kvadrupólového štěpení sextetu vzorků B-D na čase.

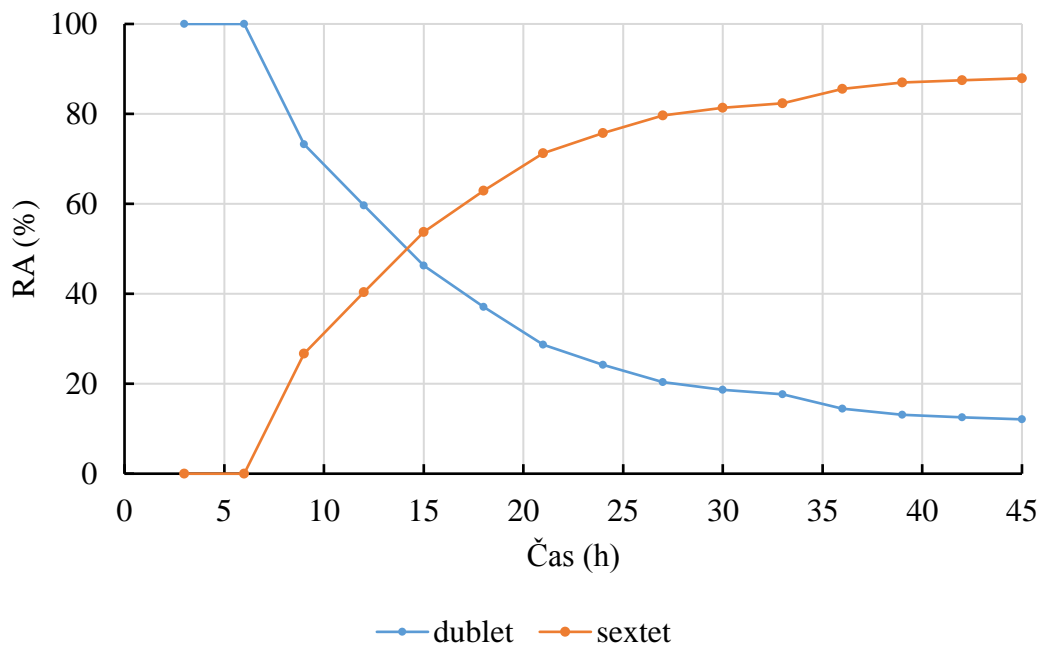


Graf 11 – Graf závislosti hodnoty hyperjenného magnetického pole sextetu vzorků B-D na čase.

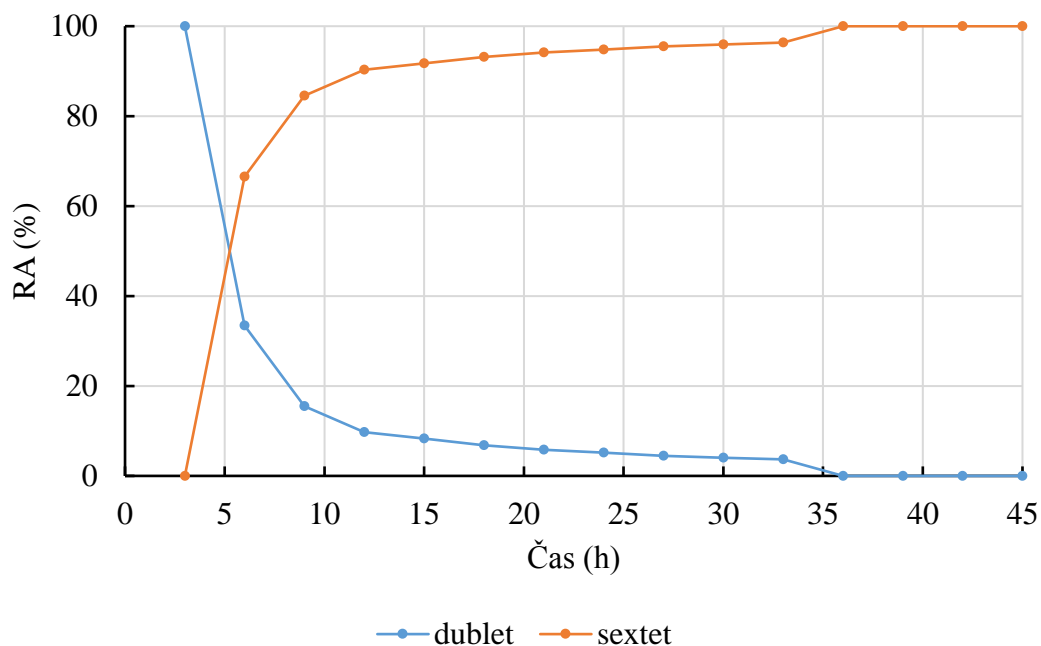
Grafy (Graf 12-14) jsou grafy závislosti relativního zastoupení plochy spekter na čase měření jednotlivých vzorků. Tyto grafy ukazují přeměnu fází během zahřívání, a tedy i transformace.



Graf 12 – Graf závislosti zastoupení fází při in-situ měření na čase vzorku B. RA - relativní zastoupení plochy spekter.



Graf 13 – Graf závislosti zastoupení fází při in-situ měření na čase vzorku C. RA - relativní zastoupení plochy spekter.



Graf 14 – Graf závislosti zastoupení fází při in-situ měření na čase vzorku D. RA - relativní zastoupení plochy spekter.

Z vývoje hodnot jednotlivých parametrů v závislosti na čase lze odvodit vznik či zánik (transformaci) příslušných fází. Některé fluktuace parametrů jsou zřejmě ovlivněny nízkou statistickou kvalitou spekter.

Z analýzy vyplývá, že hyperjemné parametry vzorků **A-D** vykazují s ohledem na teplotu měření typické hodnoty pro amorfní (superparamagnetickou) oxidickou fázi.

4.3. Následné charakterizace transformovaných vzorků

Vzorky vystavené *in-situ* vysokoteplotní mössbauerovské studii byly po vychladnutí charakterizovány. Mössbauerova spektra naměřená při pokojové teplotě jsou zobrazena v grafu (Graf 15).

V případě vzorku **A** spektrum obsahuje pouze dublet, takže během zahřívání nedošlo k transformaci. Při porovnání hyperjemných parametrů spektra amorfního vzorku (Tabulka 2) a parametrů vzorku **A** po zahřívání (Tabulka 5), dostáváme hodnoty lišící se v izomerním posunu o 0,01 mm/s a v kvadrupólovém štěpení o 0,02 mm/s. Došlo tedy k mírné změně ve vzorku, ale ne k takové, aby vyvolala transformaci na krystalickou fázi.

Pro vzorky **B** a **C** dostáváme spektrum, které je směsí dubletu a sextetu. V obou případech převažuje sextet, ale dublet má své několika procentní zastoupení. Teploty a časy v těchto experimentech byly dostatečné pro to, aby začala transformace na krystalickou fázi, ale nebyly dostačující pro úplnou transformaci. V obou vzorcích je tedy zbytek vstupního amorfního vzorku.

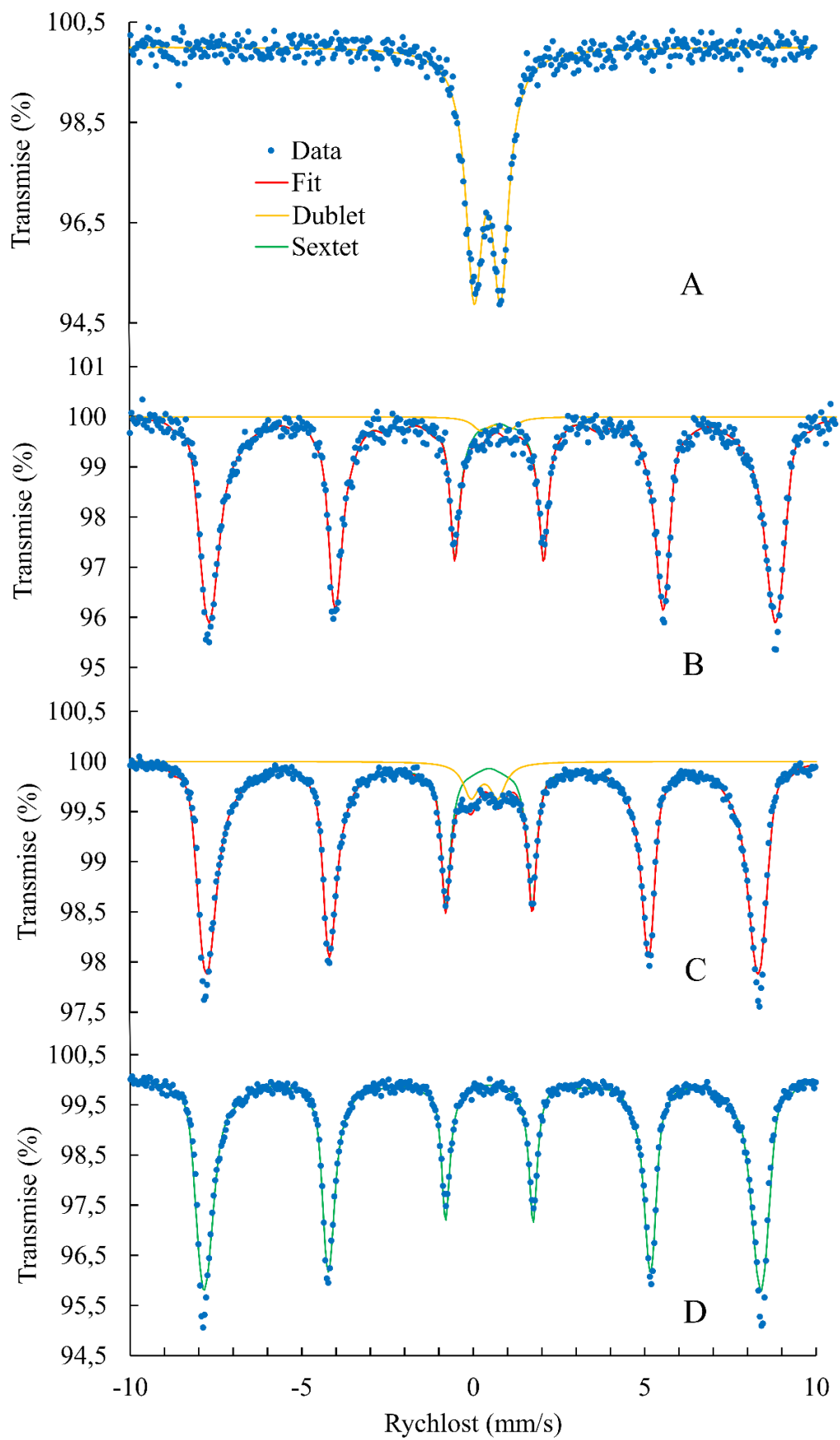
Vzorek **D** má Mössbauerovo spektrum složené pouze ze sextetu, takže zvolená teplota zahřívání a čas byly dostatečné nejen k zahájení transformace, ale i k úplnému vymizení dubletu ze spektra, a tudíž úplné krystalizaci vzorku.

Na základě tvaru sextetů ve spektrech vzorků **B**, **C** a **D** příslušející krystalické fázi ji lze interpretovat jako hematit, což je potvrzeno i následnou charakterizací pomocí XRD.

| Vzorek | T | δ (mm/s) | ΔE_Q (mm/s) | B_{hf} (T) | RA (%) | Složení |
|----------|----|--------------------|------------------------|-----------------|-----------|--|
| A | RT | 0,34 | 0,77 | - | 100 | am-Fe ₂ O ₃ |
| B | RT | 0,34 | 0,78 | - | 3 | am-Fe ₂ O ₃ |
| | | 0,37 | -0,20 | 49,75 | 97 | α -Fe ₂ O ₃ |
| C | RT | 0,34 | 0,78 | - | 7 | am-Fe ₂ O ₃ |
| | | 0,37 | -0,20 | 49,86 | 93 | α -Fe ₂ O ₃ |
| D | RT | 0,37 | -0,20 | 50,38 | 100 | α -Fe ₂ O ₃ |

Tabulka 5 – Tabulka s hyperjemnými parametry mössbauerovských spekter vzorků po *in-situ* vysokoteplotních měřeních naměřených při pokojové teplotě (RT). *T* – teplota měření, δ – izomerní posun, ΔE_Q - kvadrupólové štěpení, B_{hf} - hyperjemné magnetické pole, RA – relativní zastoupení plochy spekter.

V tabulkách (Tabulka 4 a 5) lze pozorovat rozdíly v zastoupení amorfní fáze u vzorků **B** a **C**. To je zřejmě zapříčiněno rozdílnou statistickou kvalitou spekter, která je u spekter změřených při pokojové teplotě (Tabulka 5) výrazně vyšší.



Graf 15 - Mössbauerovská spektra vzorků A-D změřená při pokojové teplotě po *in-situ* měřeních.

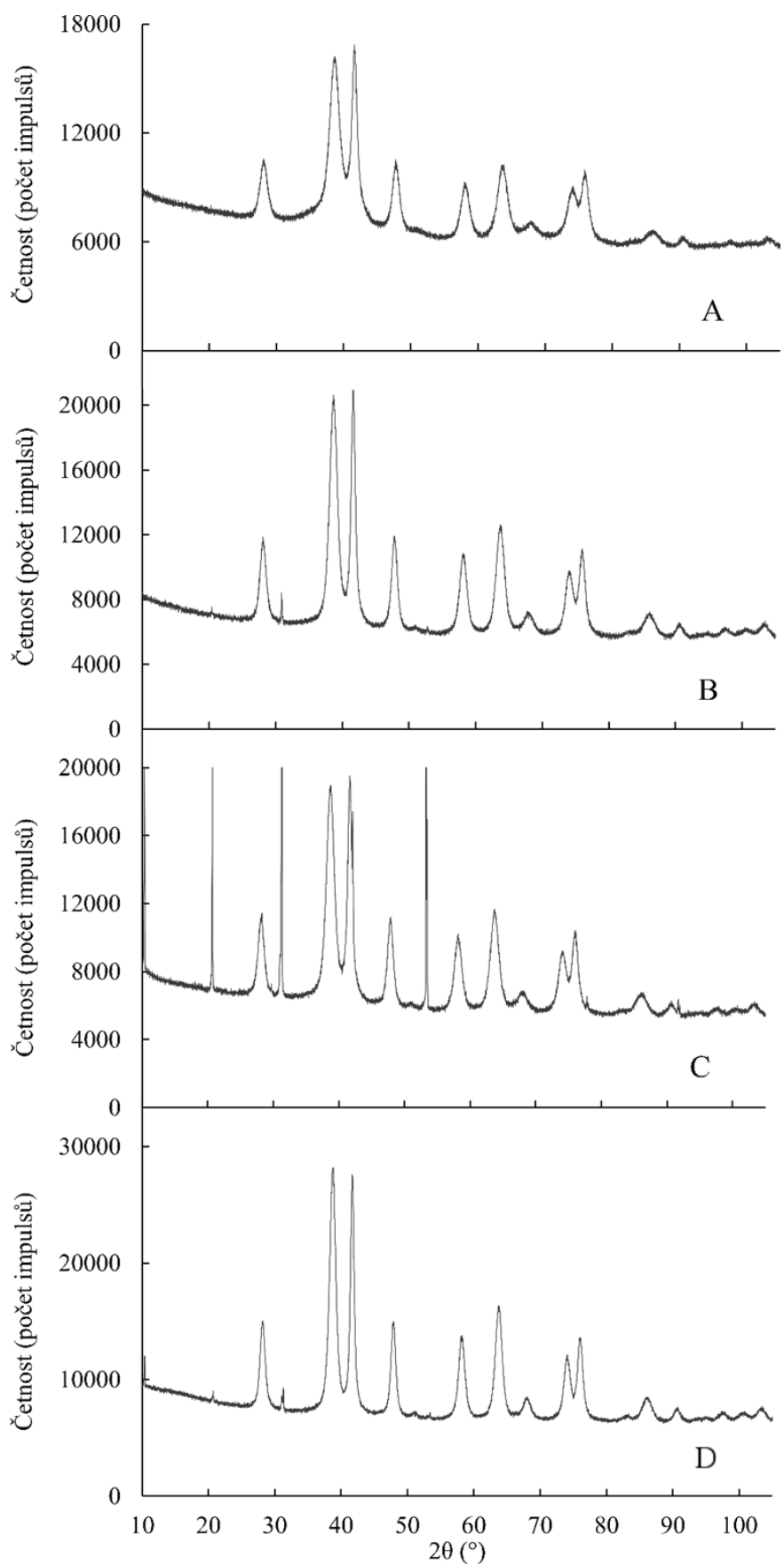
Měření pomocí XRD bylo v tomto případě také spíše doplňující a je znázorněno v grafu (Graf 16). Pomocí získaných dat (Tabulka 6) lze interpretovat vzorky jako hematit, může jít však o směs hematitu a maghemitu. [34] V tomto ohledu nebyla měření pomocí rentgenové práškové difrakce průkazná. Z měření byl získán hmotnostní podíl krystalických fází a střední velikost koherentních domén (MCL).

Pro vzorek **A** vychází střední velikost koherentních domén 7 nm a složení ze 100 % hematit. Ve vzorku **B** byly koherentní domény o střední velikosti 9 nm a složení je z více než 99 % hematit a méně než 1 % byl zbytek šťavelanu (prekurzoru). Vzorek **C** obsahoval koherentní domény o střední velikosti 8 nm. Jeho složení bylo z více než 85 % hematit a z méně než 15 % velmi dobře krystalická směs, u které ovšem nelze s jistotou určit, o jakou fázi by mělo jít. Poslední vzorek **D** obsahoval koherentní domény o střední velikosti 11 nm a měl složení z více než 99 % hematit a méně než 1 % prekurzoru. [34]

| Vzorek | MCL (nm) | Zastoupení (hm.%) | Složení |
|----------|----------|-------------------|---------|
| A | 7 | 100 | hematit |
| B | 9 | > 99 | hematit |
| C | 8 | > 85 | hematit |
| D | 11 | > 99 | hematit |

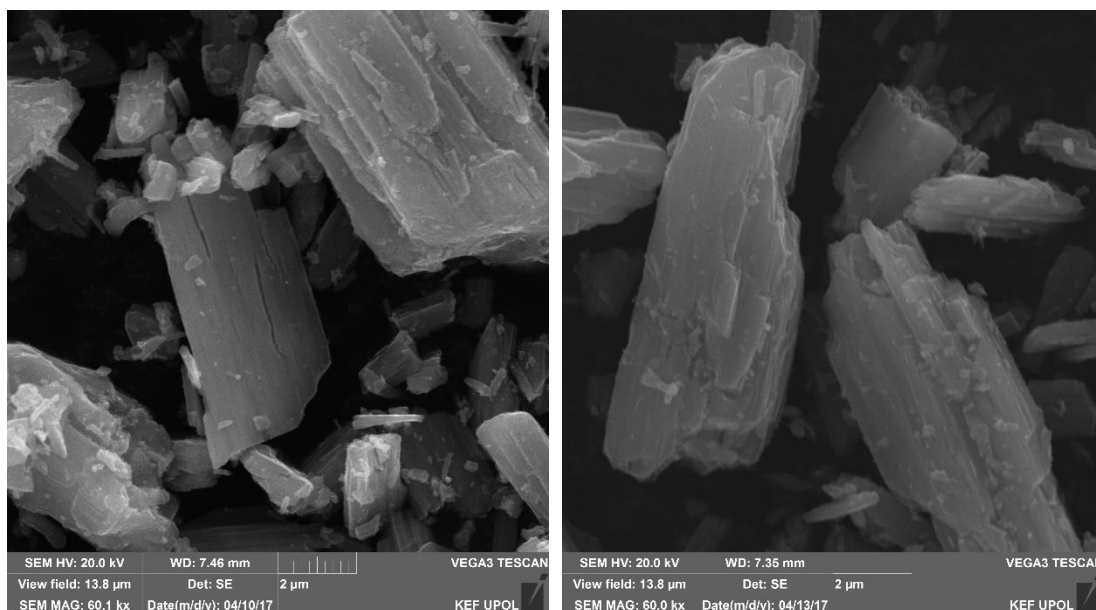
Tabulka 6 – Vypočítané hodnoty z XRD analýz vzorků A-D. MCL – střední velikost koherentních domén.

Ve spektrech z XRD byla nalezena v různém zastoupení přítomnost křemíku z použité křemenné vaty, ve které byly vzorky umístěny při *in-situ* studiích. Tuto vatu se zřejmě nepodařilo úplně odseparovat po vlastním měření pomocí Mössbauerovy spektroskopie.



Graf 16 - XRD záznam vzorků A-D po in-situ měřeních (pro vzorek C byla intenzita píku příslušející křemíku oříznuta).

Snímky vzorků **A** a **B** pořízené pomocí skenovacího elektronového mikroskopu jsou zobrazeny zde (Obrázek 6 a 7) a v přílohách (Obrázek P3-P6).



Obrázek 6 a 7 – Snímky ze SEM vzorku **A** (vlevo) a **B** (vpravo) po *in-situ* měření pořízené při zvětšení přibližně 60 000 \times .

Měření pomocí SEM opět neumožnilo přímo zobrazit nanočástice. Na snímcích lze vidět pouze částice prekursoru ve tvaru tyčinek, které jsou tvořeny nanočásticemi amorfního Fe_2O_3 v případě vzorku **A** a nanočásticemi krystalického Fe_2O_3 pro vzorek **B**.

Porovnáním se snímkem výchozího amorfního vzorku (Obrázek 5) lze říci, že při vysokoteplotních měřeních nedošlo k vizuální změně vzorků, která by mohla být pozorována pomocí SEM. Ke změně ve vzorcích došlo na úrovni nanočástic, což by bylo možné pozorovat například pomocí HRTEM.

5. Závěr

V této práci byla diskutována *in-situ* vysokoteplotní mössbauerovská studie krystalizace amorfního oxidu železitého. Kromě využití Mössbauerovy spektroskopie byla studie doplněna měřeními z rentgenové práškové difrakce a skenovacího elektronového mikroskopu. Správnost přípravy amorfního Fe_2O_3 termickou dekompozicí šřavelanu železnatého byla potvrzena jak Mössbauerovým spektrometrem, tak pomocí XRD.

Samotná *in-situ* vysokoteplotní mössbauerovská studie probíhala při čtyřech různých teplotách. Teplota 187 °C se ukázala jako nedostačující pro vyvolání krystalizace. O něco vyšší teploty (200 °C a 218 °C) byly sice dostačující pro vyvolání krystalizace amorfního vzorku, ale na konci měření stále nezkrytalizoval všechny amorfni Fe_2O_3 . Bylo by potřeba výrazně prodloužit čas měření. Poslední testovaná teplota (260 °C) byla dostačující pro krystalizaci veškerého amorfního oxidu železitého na krystalickou fázi.

Výslednou krystalickou fází po transformaci je hematit, může jít však o směs hematitu a maghemitu. V tomto ohledu následná měření pomocí XRD nebyla průkazná. Z mössbauerovských spekter při pokojové teplotě lze však fázi interpretovat jako hematit. Na snímcích pořízených pomocí SEM lze stále vidět objekty ve tvaru krystalů prekursoru, které jsou však nyní tvořeny krystalickým hematitem.

Cílem bakalářské práce nebyla detailní charakterizace výstupních vzorků vzniklých transformací (krystalizací amorfního oxidu železitého), ale zavedení a ověření metodiky pro provádění *in-situ* analýz pomocí Mössbauerovy spektroskopie, záznam dat a jejich vyhodnocování. Vstupní vzorky posloužily pro demonstraci metodiky a byly zvoleny z důvodu ověřeného používání v laboratořích Katedry experimentální fyziky.

Práce potvrdila relativně jednoduchou realizovatelnost *in-situ* vysokoteplotní mössbauerovské studie, což může být přínosné pro studium oxidů železa, které se používají jako kompozitní materiály pro katalytické procesy. Předpokládá se aplikace oxidů železa s vysokou specifickou plochou povrchu pro testování jejich využitelnosti jako katalyzátory v různých chemických procesech.

6. Seznam použitých zdrojů

1. SHARMA, Virender K.; KLINGELHOFER, Gostar; NISHIDA, Tetsuaki (ed.). *Mossbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, and Nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2013.
2. GUPTA, Ajay Kumar; GUPTA, Mona. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 2005, 26.18: 3995-4021.
3. MARIANI, Filipe Quadros, et al. Sustainable innovative method to synthesize different shades of iron oxide pigments. *Dyes and Pigments*, 2017, 137: 403-409.
4. GREGOR, Čeněk. *Vliv syntetických podmínek na katalytické vlastnosti oxidů železa, připravených reakcí v pevné fázi*. Dizertační práce. Univerzita Palackého V Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální chemie, Olomouc 2012.
5. MALINA, Ondrej, et al. Magnetic ground state of nanosized β -Fe₂O₃ and its remarkable electronic features. *RSC Advances*, 2015, 5.61: 49719-49727.
6. MAŠLÁŇ, Miroslav. *Mössbauerova spektroskopie*. I. Olomouc: Vydavatelství Univerzity Palackého v Olomouci, 1993. ISBN 8070672692.
7. URBANOVA, Veronika, et al. Nanocrystalline iron oxides, composites, and related materials as a platform for electrochemical, magnetic, and chemical biosensors. *Chemistry of Materials*, 2014, 26.23: 6653-6673.
8. HERMANEK, Martin; HERMANKOVA, Pavla; PECHOUSEK, Jiri. Quasi-isothermal decomposition: a way to nanocrystalline mesoporous-like Fe₂O₃ catalyst for rapid heterogeneous decomposition of hydrogen peroxide. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20.18: 3709-3715.
9. TUCEK, Jiri, et al. Zeta-Fe₂O₃—A new stable polymorph in iron (III) oxide family. *Scientific reports*, 2015, 5: 15091.
10. XU, Piao, et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment*, 2012, 424: 1-10.
11. MACHALA, Libor; TUCEK, Jiri; ZBORIL, Radek. Polymorphous transformations of nanometric iron (III) oxide: a review. *Chemistry of Materials*, 2011, 23.14: 3255-3272.
12. TUCEK, J., et al. Iron (III) oxide polymorphs and their manifestations in in-field ⁵⁷Fe Mössbauer spectra. In: TUCEK, Jiri; MACHALA, Libor (ed.). *AIP Conference Proceedings*. AIP, 2012. p. 56-74.
13. KRIZEK, Michal, et al. Iron oxide nanoparticle powders with high surface area. In: TUCEK, Jiri; MACHALA, Libor (ed.). *AIP Conference Proceedings*. AIP, 2012. p. 88-94.
14. GREGOR, Cenek, et al. The effect of surface area and crystal structure on the catalytic efficiency of iron (III) oxide nanoparticles in hydrogen peroxide decomposition. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 2010.16: 2343-2351.

15. HERMANEK, Martin, et al. Catalytic efficiency of iron (III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129.35: 10929-10936.
16. MIRZAEI, A.; HASHEMI, B.; JANGHORBAN, K. α -Fe₂O₃ based nanomaterials as gas sensors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27.4: 3109-3144.
17. TUCEK, J.; ZBORIL, R. Zero-field and in-field Mössbauer spectroscopy as a tool for structural and magnetic characterization of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles. *Czechoslovak Journal of Physics*, 2005, 55.7: 893-911.
18. TUCEK, Jiri; ZBORIL, Radek; PETRIDIS, Dimitris. Maghemite nanoparticles by view of Mössbauer spectroscopy. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2006, 6.4: 926-947.
19. SHENG-NAN, Sun, et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface coating techniques for biomedical applications. *Chinese Physics B*, 2014, 23.3: 037503.
20. MAHMOUDI, Morteza, et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy. *Advanced drug delivery reviews*, 2011, 63.1: 24-46.
21. SAKURAI, Shunsuke, et al. First observation of phase transformation of all four Fe₂O₃ phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -phase). *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131.51: 18299-18303.
22. TUCEK, Jiri, et al. ϵ -Fe₂O₃: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling. *Chemistry of Materials*, 2010, 22.24: 6483-6505.
23. MACHALA, Libor; ZBORIL, Radek; GEDANKEN, Aharon. Amorphous iron (III) oxide a review. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111.16: 4003-4018.
24. ZBORIL, R., et al. Magnetism of amorphous Fe₂O₃ nanopowders synthesized by solid-state reactions. *physica status solidi (c)*, 2004, 1.12: 3710-3716.
25. Skenovací elektronový mikroskop. *Katedra experimentální fyziky Univerzita Palackého v Olomouci* [online]. [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: <http://afnet.upol.cz/kef/node/39>
26. SMRCKA, David, et al. Iron oxalate decomposition process by means of Mössbauer spectroscopy and nuclear forward scattering. In: TUCEK, Jiri; MIGLIERINI, Marcel (ed.). *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing, 2016. p. 020012.
27. SCHIMANKE, G.; MARTIN, M. In situ XRD study of the phase transition of nanocrystalline maghemite (γ -Fe₂O₃) to hematite (α -Fe₂O₃). *Solid State Ionics*, 2000, 136: 1235-1240.
28. BELIN, T., et al. In situ and time resolved study of the γ/α -Fe₂O₃ transition in nanometric particles. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180.8: 2377-2385.

29. ZBORIL, Radek; MASHLAN, Miroslav; PETRIDIS, Dimitris. Iron (III) oxides from thermal processes synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications. *Chemistry of Materials*, 2002, 14.3: 969-982.
30. CORNELL, Rochelle M.; SCHWERTMANN, Udo. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons, 2003.
31. PECHOUSEK, Jiri, et al. Digital proportional-integral-derivative velocity controller of a Mössbauer spectrometer. *Measurement Science and Technology*, 2008, 20.1: 017001.
32. PECHOUSEK, Jiri, et al. Fully-LabVIEW Powered Mössbauer Spectrometer. *iJOE*, 2009, 5.S1: 61-64.
33. PECHOUSEK, Jiri, et al. Mössbauer Spectroscopy System with Increased Performance and Flexibility—Utilization In Material Research. *Journal of Electrical Engineering*, 2013, 64.6: 386-389.
34. Konzultace s Mgr. Josefem Kašlíkem.

7. Seznam použitých symbolů a zkratek

δ – izomerní posun

ΔE_Q – kvadrupólové štěpení

B_{hf} – magnetická indukce hyperjemného magnetického pole

XRD – X-ray powder diffraction (rentgenová prášková difrakce)

BET – Brunauerova, Emmettova a Tellerova teorie

TEM – Transmission electron microscopy (transmisní elektronová mikroskopie)

HRTEM – High-resolution transmission electron microscopy (vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie)

AFM – Atomic force microscopy (mikroskopie atomárních sil)

SPIONs – Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (superparamagnetické nanočástice oxidu železa)

MRI – Magnetic resonance imaging (magnetická rezonance)

TGA – Thermogravimetric analysis (termogravimetrická analýza)

DSC – Differential scanning calorimetry (diferenční skenovací kalorimetrie)

DTA – Differential thermal analysis (diferenční termická analýza)

SEM – Scanning electron microscopy (skenovací elektronová mikroskopie)

RT – Room temperature (pokojová teplota)

RA – Relative area (relativní zastoupení plochy spekter)

MCL – Mean coherent length (střední velikost koherenčních domén)

8. Přílohy

| t (h)^a | δ (mm/s) | ΔE_Q (mm/s) |
|------------------------------------|---|---|
| 3 | 0,17 | 0,84 |
| 6 | 0,23 | 0,78 |
| 9 | 0,22 | 0,76 |
| 12 | 0,26 | 0,73 |
| 15 | 0,26 | 0,78 |
| 18 | 0,23 | 0,81 |
| 21 | 0,2 | 0,79 |
| 24 | 0,17 | 0,88 |
| 27 | 0,25 | 0,75 |
| 30 | 0,3 | 0,78 |
| 33 | 0,17 | 0,8 |
| 36 | 0,13 | 0,84 |
| 39 | 0,19 | 0,88 |
| 42 | 0,21 | 0,83 |
| 45 | 0,21 | 1,04 |

Tabulka P1 – Tabulka s hyperjemnými parametry mössbauerovských spekter vzorku A naměřených během in-situ vysokoteplotního měření. t – čas měření, δ – izomerní posun, ΔE_Q - kvadrupólové štěpení. ^a Čas měření je vždy v rozsahu 3 hodin, tzn. např. 3 znamená měření od začátku až do 3. hodiny.

| t (h)^a | δ (mm/s) | ΔE_Q (mm/s) | RA (%) | δ (mm/s) | B_{hf} (T) | ΔE_Q (mm/s) | RA (%) |
|------------------------------------|---|---|-------------------------|---|--|---|-------------------------|
| 3 | 0,21 | 0,77 | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0 |
| 6 | 0,20 | 0,78 | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0 |
| 9 | 0,20 | 0,82 | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0 |
| 12 | 0,21 | 0,84 | 70 | 0,20 | 41,32 | -0,27 | 30 |
| 15 | 0,20 | 0,88 | 58 | 0,22 | 41,98 | -0,28 | 42 |
| 18 | 0,21 | 0,90 | 49 | 0,22 | 42,76 | -0,28 | 51 |
| 21 | 0,20 | 0,86 | 42 | 0,25 | 43,32 | -0,21 | 58 |
| 24 | 0,19 | 0,89 | 34 | 0,26 | 43,58 | -0,21 | 66 |
| 27 | 0,19 | 0,86 | 29 | 0,25 | 43,68 | -0,24 | 71 |
| 30 | 0,18 | 0,91 | 24 | 0,25 | 44,02 | -0,22 | 76 |
| 33 | 0,14 | 0,94 | 21 | 0,24 | 44,15 | -0,21 | 79 |
| 36 | 0,15 | 0,88 | 19 | 0,25 | 44,38 | -0,19 | 81 |
| 39 | 0,15 | 0,91 | 17 | 0,24 | 44,54 | -0,22 | 83 |
| 42 | 0,15 | 0,85 | 16 | 0,25 | 44,60 | -0,22 | 84 |
| 45 | 0,14 | 0,85 | 13 | 0,25 | 44,73 | -0,22 | 87 |
| 48 | 0,14 | 0,92 | 13 | 0,25 | 44,77 | -0,20 | 87 |
| 51 | 0,12 | 0,85 | 12 | 0,25 | 44,70 | -0,21 | 88 |
| 54 | 0,12 | 0,91 | 10 | 0,25 | 44,81 | -0,22 | 90 |
| 57 | 0,12 | 0,91 | 10 | 0,24 | 44,84 | -0,21 | 90 |
| 60 | 0,12 | 0,91 | 9 | 0,25 | 44,84 | -0,20 | 91 |
| 63 | 0,12 | 0,91 | 9 | 0,24 | 44,89 | -0,23 | 91 |
| 66 | 0,12 | 0,91 | 9 | 0,25 | 44,92 | -0,21 | 91 |
| 69 | 0,11 | 0,91 | 9 | 0,25 | 44,99 | -0,19 | 91 |
| 72 | 0,11 | 0,91 | 8 | 0,25 | 44,94 | -0,22 | 92 |
| 75 | 0,12 | 0,91 | 7 | 0,26 | 44,92 | -0,20 | 93 |
| 78 | 0,12 | 0,91 | 6 | 0,25 | 44,92 | -0,19 | 94 |
| 81 | 0,12 | 0,91 | 6 | 0,25 | 45,06 | -0,21 | 94 |
| 84 | 0,12 | 0,91 | 7 | 0,24 | 45,03 | -0,21 | 93 |
| 87 | 0,12 | 0,91 | 7 | 0,25 | 45,32 | -0,21 | 93 |
| 90 | 0,12 | 0,91 | 7 | 0,25 | 45,27 | -0,20 | 93 |

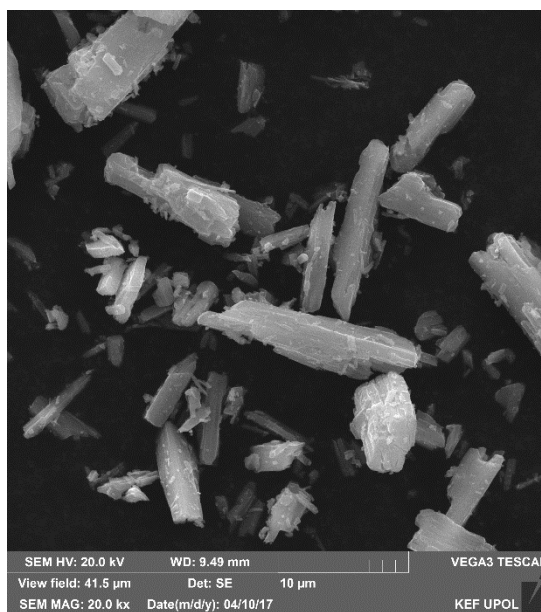
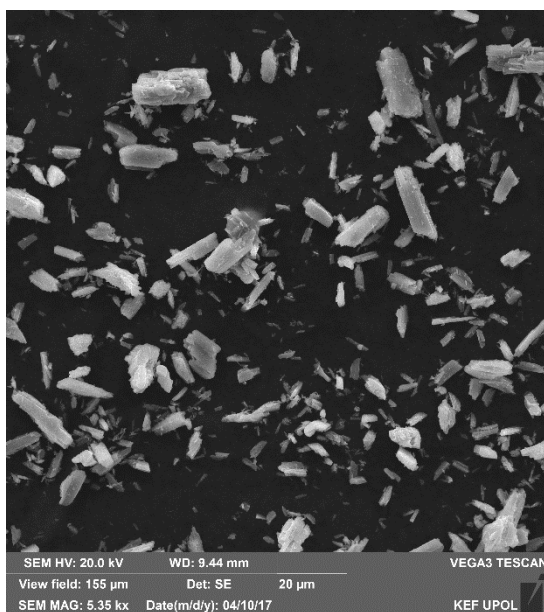
Tabulka P2 – Tabulka s hyperjemnými parametry mössbauerovských spekter vzorku B naměřených během in-situ vysokoteplotního měření. *t* – čas měření, δ – izomerní posun, ΔE_Q - kvadrupólové štěpení, B_{hf} - hyperjemné magnetické pole, RA – relativní zastoupení plochy spekter. ^a Čas měření je vždy v rozsahu 3 hodin, tzn. např. 3 znamená měření od začátku až do 3. hodiny.

| t (h)^a | δ (mm/s) | ΔE_Q (mm/s) | RA (%) | δ (mm/s) | B_{hf} (T) | ΔE_Q (mm/s) | RA (%) |
|------------------------------------|---|---|-------------------------|---|--|---|-------------------------|
| 3 | 0,20 | 0,78 | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0 |
| 6 | 0,19 | 0,82 | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0 |
| 9 | 0,18 | 0,81 | 73 | 0,21 | 41,70 | -0,21 | 27 |
| 12 | 0,18 | 0,87 | 60 | 0,20 | 41,83 | -0,22 | 40 |
| 15 | 0,18 | 0,85 | 46 | 0,26 | 42,60 | -0,22 | 54 |
| 18 | 0,16 | 0,86 | 37 | 0,22 | 43,14 | -0,18 | 63 |
| 21 | 0,15 | 0,91 | 29 | 0,24 | 43,61 | -0,16 | 71 |
| 24 | 0,19 | 0,93 | 24 | 0,22 | 43,68 | -0,19 | 76 |
| 27 | 0,14 | 0,87 | 20 | 0,24 | 43,68 | -0,22 | 80 |
| 30 | 0,15 | 0,94 | 19 | 0,25 | 44,13 | -0,19 | 81 |
| 33 | 0,14 | 0,89 | 18 | 0,23 | 44,30 | -0,21 | 82 |
| 36 | 0,13 | 1,02 | 14 | 0,24 | 44,40 | -0,20 | 86 |
| 39 | 0,12 | 0,91 | 13 | 0,23 | 44,35 | -0,22 | 87 |
| 42 | 0,13 | 0,99 | 13 | 0,21 | 44,28 | -0,22 | 87 |
| 45 | 0,10 | 1,00 | 12 | 0,23 | 44,42 | -0,19 | 88 |

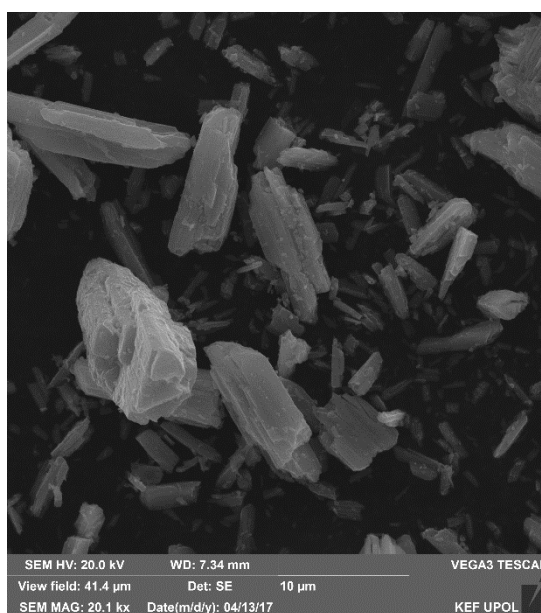
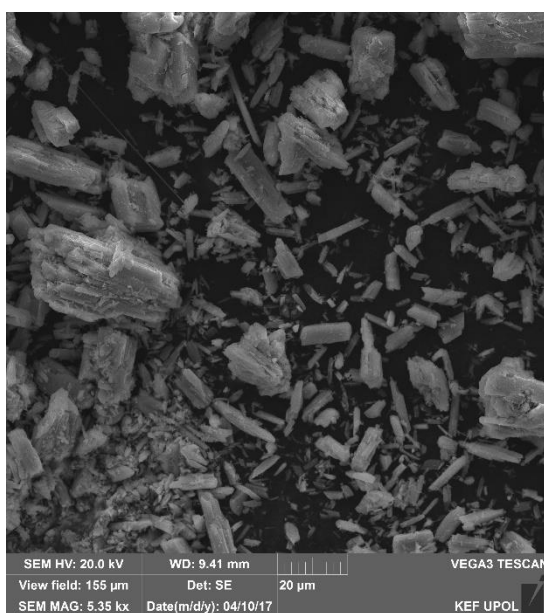
Tabulka P3 – Tabulka s hyperjennými parametry mössbauerovských spekter vzorku C naměřených během in-situ vysokoteplotního měření. t – čas měření, δ – izomerní posun, ΔE_Q - kvadrupólové štěpení, B_{hf} - hyperjenné magnetické pole, RA – relativní zastoupení plochy spekter. ^a Čas měření je vždy v rozsahu 3 hodin, tzn. např. 3 znamená měření od začátku až do 3. hodiny.

| t (h)^a | δ (mm/s) | ΔE_Q (mm/s) | RA (%) | δ (mm/s) | B_{hf} (T) | ΔE_Q (mm/s) | RA (%) |
|------------------------------------|---|---|-------------------------|---|--|---|-------------------------|
| 3 | 0,17 | 0,82 | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0 |
| 6 | 0,13 | 0,93 | 33 | 0,21 | 42,12 | -0,22 | 67 |
| 9 | 0,13 | 1,01 | 15 | 0,21 | 42,81 | -0,21 | 85 |
| 12 | 0,13 | 0,89 | 10 | 0,21 | 43,40 | -0,21 | 90 |
| 15 | 0,13 | 1,01 | 8 | 0,21 | 43,64 | -0,23 | 92 |
| 18 | 0,13 | 1,01 | 7 | 0,20 | 43,77 | -0,20 | 93 |
| 21 | 0,13 | 1,01 | 6 | 0,21 | 43,84 | -0,21 | 94 |
| 24 | 0,13 | 1,01 | 5 | 0,20 | 43,86 | -0,21 | 95 |
| 27 | 0,13 | 1,01 | 4 | 0,20 | 43,79 | -0,21 | 96 |
| 30 | 0,13 | 1,01 | 4 | 0,20 | 43,84 | -0,20 | 96 |
| 33 | 0,13 | 1,01 | 4 | 0,21 | 43,76 | -0,20 | 96 |
| 36 | 0,00 | 0,00 | 0 | 0,21 | 43,93 | -0,20 | 100 |
| 39 | 0,00 | 0,00 | 0 | 0,20 | 44,00 | -0,22 | 100 |
| 42 | 0,00 | 0,00 | 0 | 0,20 | 44,19 | -0,23 | 100 |
| 45 | 0,00 | 0,00 | 0 | 0,20 | 44,16 | -0,22 | 100 |

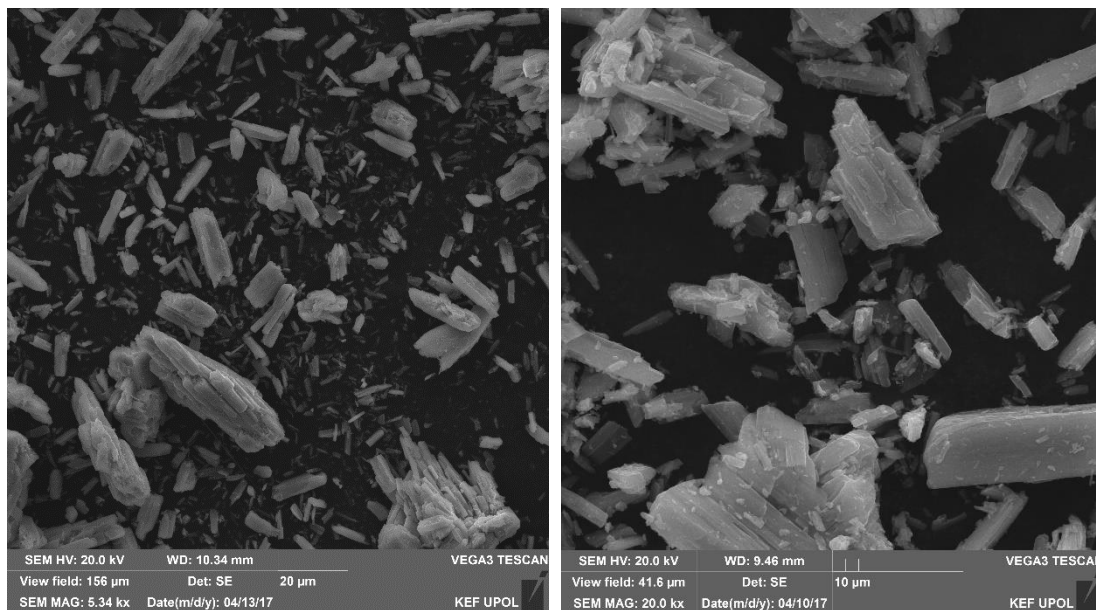
Tabulka P4 – Tabulka s hyperjemnými parametry mössbauerovských spekter vzorku D naměřených během in-situ vysokoteplotního měření. *t* – čas měření, δ – izomerní posun, ΔE_Q - kvadrupólové štěpení, B_{hf} - hyperjemné magnetické pole, RA – relativní zastoupení plochy spekter. ^a Čas měření je vždy v rozsahu 3 hodin, tzn. např. 3 znamená měření od začátku až do 3. hodiny.



Obrázek P1 a P2 – Snímky ze SEM výchozího vzorku (amorfního oxidu železitého) pořízené při zvětšení 5 350×(vlevo) a 20 000×(vpravo).



Obrázek P3 a P4 – Snímky ze SEM vzorku A po in-situ měření pořízené při zvětšení 5 350× (vlevo) a 20 100× (vpravo).



Obrázek P5 a P6 – Snímky ze SEM vzorku B po in-situ měření pořízené při zvětšení 5 340×(vlevo) a 20 000×(vpravo).