

**Univerzita Palackého v Olomouci**

**Přírodovědecká fakulta**



**Katedra  
experimentální FYZIKY**

**BAKALAŘSKÁ PRÁCE**

**Mikrovlnná syntéza  
magnetických nanočástic oxidů železa**

Autor:	<b>Martin Ochmann</b>
Vedoucí práce:	<b>Doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.</b>
Studijní obor:	<b>Nanotechnologie</b>
Forma studia:	<b>Prezenční</b>
Rok:	<b>2015</b>

## Bibliografická identifikace

<b>Jméno a příjmení autora</b>	Martin Ochmann
<b>Název práce</b>	Mikrovlnná syntéza magnetických nanočástic oxidů železa
<b>Typ práce</b>	Bakalářská
<b>Pracoviště</b>	Katedra experimentální fyziky
<b>Vedoucí práce</b>	Doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.
<b>Konzultant práce</b>	Mgr. Kristýna Pospíšková, Ph.D.
<b>Rok obhajoby práce</b>	2015
<b>Počet stran</b>	58
<b>Počet příloh</b>	1
<b>Jazyk</b>	Český
<b>Abstrakt</b>	<p>Tato práce je zaměřena na studium vlivu klíčových parametrů na konečný produkt mikrovlnných syntéz magnetických nanočástic oxidů železa (MIONPs). Pro experimenty byl použit jako prekurzor heptahydrát síranu železnatého a syntézy proběhly za působení mikrovlnného záření generovaného v kuchyňské mikrovlnné troubě. Byl posuzován vliv výkonu mikrovlnného pole při nejnižším a nejvyšším výkonu, dále koncentrace prekurzoru ve výchozím roztoku, <i>pH</i> směsi po alkalizaci, čistoty prekurzoru, stárnutí alkalizované směsi před záhřevem, opakovaného ohřevu, chlazení směsi při ohřevu, doby ohřevu a průběh přeměn produktů syntéz vlivem skladování při laboratorní teplotě v plastové zkumavce. Fázové složení produktů bylo vyhodnoceno pomocí XRD a Mössbauerovy spektroskopie. Morfologie a velikost částic byly pozorovány pomocí SEM. Z výsledků charakterizací je patrné, že všechny vyjmenované parametry syntéz jsou v použitém rozmezí klíčové pro složení konečného produktu a jsou východiskem pro optimalizaci syntéz MIONPs pro konkrétní aplikace.</p>
<b>Klíčová slova</b>	Mössbauerova spektroskopie, RTG prášková difrakce, skenovací elektronová mikroskopie, oxidy železa, magnetické nanočástice, mikrovlnná syntéza.

## Bibliographical identification

<b>Autor's first name and surname</b>	Martin Ochmann
<b>Title</b>	Microwave synthesis of magnetic iron oxides nanoparticles
<b>Type of thesis</b>	Bachelor
<b>Department</b>	Department of Experimental Physics
<b>Supervisor</b>	Doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.
<b>Consultant</b>	Mgr. Kristýna Pospíšková, Ph.D.
<b>Year of presentation</b>	2015
<b>Number of pages</b>	58
<b>Number of appendices</b>	1
<b>Language</b>	Czech
<b>Abstract</b>	<p>This thesis is focused on an assessment of main parameters of microwave syntheses of magnetic iron oxides nanoparticles (MIONPs). The used precursor for experiments was iron(II) sulfate heptahydrate and the synthesis were held with microwave field generated by the kitchen microwave oven. The influence of the maximal and minimal value of power of microwave field, a precursor weight, <i>pH</i> of alkalised mixture, precursor purity, time gap of alkalised mixture under electromagnetic stirring, repeated heating, mixture cooling during the heating, time of heating and a phase changes of products with time at the room temperature in a plastic test-tube was investigated. The phase composition was evaluated by XRD and Mössbauer spectroscopy. The morphology and size of the products were observed by SEM. The results indicate that all the above mentioned parameters influence the structure of products within the used range. The obtained results can be a starting-point for the optimal synthesis of MIONPs for particular applications.</p>
<b>Keywords</b>	Mössbauer spectroscopy, X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, iron oxides, magnetic nanoparticles, microwave synthesis.

Prohlašuji, že jsem svou závěrečnou bakalářskou práci napsal samostatně pod vedením doc. RNDr. Libora Machaly, Ph.D. a Mgr. Kristýny Pospíškové, Ph.D. a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Olomouci dne: .....

.....

Podpis

## **Poděkování**

Především chci poděkovat vedoucímu práce doc. RNDr. Liboru Machalovi, Ph.D. a konzultantce Mgr. Kristýně Pospíškové, Ph.D. za odborné vedení, rady a cenné připomínky, díky nimž mohla vzniknout tato práce. Rád bych poděkoval pracovníkům RCPTM za pomoc při charakterizaci vzorků, především pak Mgr. Ivu Medříkovi za pomoc při experimentech a za přípravu vzorků pro Mössbauerovu spektroskopii. V neposlední řadě bych rád poděkoval Mgr. Claudii Aparacio O., Ph.D. a Mgr. Josefu Kašílkovi za realizaci měření XRD záznamů a jejich analýzu a Mgr. Petru Novákovi za zajištění dat z Mössbauerova spektrometru. Nakonec bych rád poděkoval Kateřině Liškové za jazykovou korekci a věcné připomínky při sepisování této práce.

# Obsah

<b>Úvod</b>	<b>8</b>
<b>1 Teoretická část</b>	<b>10</b>
1.1 Mikrovlnný ohřev	10
1.2 Stěžejní parametry roztokových syntéz	12
1.3 Oxidy železa a reakce vedoucí k jejich tvorbě	13
1.3.1 Nejvýznamnější oxidy železa	13
1.3.2 Syntézy oxidů železa	15
1.4 Metody charakterizace nanočástic	16
1.4.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	17
1.4.2 Rentgenová prášková difrakce (XRD)	18
1.4.3 Mössbauerova spektroskopie	18
<b>2 Experimentální část</b>	<b>21</b>
2.1 Použité přístroje, pomůcky a chemikálie	21
2.2 Způsob přípravy referenčního vzorku a realizace experimentu	24
2.3 Popis připravených sérií vzorků	25
2.4 Použité vztahy	26
<b>3 Výsledky a diskuze</b>	<b>28</b>
3.1 Mikrovlnný ohřev a vodní lázeň (MW_1 a MW_2)	28
3.1.1 Presentování dat	28
3.1.2 Diskuze	30
3.2 Vliv <i>pH</i> (MW_6 – MW_9)	31
3.2.1 Presentování dat	31
3.2.2 Diskuze	33
3.3 Vliv dalších důležitých parametrů (MW_10 – MW_15)	34
3.3.1 Presentování dat	34
3.3.2 Diskuze	41

3.4	Vliv doby záhřevu a koncentrace prekurzoru (MW_16 – MW_20)	41
3.4.1	Prezentování dat	41
3.4.2	Diskuze	47
3.5	Vliv stárnutí vzorků (MW_10, MW_12, MW_14 a MW_15)	47
3.5.1	Prezentování dat	47
3.5.2	Diskuze	50
3.6	Shrnutí výsledků a diskuze	50
3.7	Možná využití produktů syntéz s přihlédnutím na jejich vlastnosti	51
	<b>Závěr</b>	<b>53</b>
	<b>Seznam použitých zdrojů</b>	<b>54</b>
	<b>Seznam použitých symbolů a zkratk</b>	<b>57</b>
	<b>Příloha 1</b>	<b>58</b>

## Úvod

Jedna možnost jak definovat nanotechnologie říká, že je to schopnost vytvářet, detekovat a manipulovat s objekty, které mají aspoň jeden rozměr menší jak 100 nm. Nanočástice je objekt se všemi třemi rozměry pod 100 nm. Pokud začneme zmenšovat objekt, tak dojde k nárůstu počtu atomů na povrchu oproti celkovému počtu atomů. S efektem konečného rozměru objektů souvisí důvody, proč u nanočástic dochází k prudké změně fyzikálně-chemických vlastností (typicky okolo 100 nm). Z tohoto důvodu se nanotechnologie vyčlenily od ostatních oborů. Jedna ze zajímavých vlastností je zvýšení reaktivity částic a aktivního povrchu. Nejvíce diskutované jsou magnetické nanočástice oxidů železa, z nichž nejstabilnější jsou  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemit) a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetit). Tyto dvě formy oxidů železa vykazují odezvu na vnější magnetické pole [1], snadno s nimi lze tedy manipulovat pomocí magnetického separátoru. Díky tomu můžeme upravené nanočástice použít např. v environmentálních technologiích, biotechnologiích, záznamových médiích nebo v medicíně pro cílenou dopravu léčiv a hypertermii, případně jako kontrastní látku pro diagnostické metody [2 - 8].

Mikrovlnné záření je elektromagnetické záření s vlnovými délkami od 1 mm do 1 m. Jedno z použití mikrovlnného pole je ohřev, zařízení toho schopná jsou pak nazývána mikrovlnná trouba, pec nebo reaktor. Tato zařízení využívají toho, že elektromagnetické vlnění (pole) o správných vlnových délkách není absorbováno elektrony v elektronových obalech a nemůže tedy způsobit jejich excitaci, ale polární látky jsou schopné reagovat na toto elektromagnetické pole Coulombovskou interakcí. Tyto látky se začnou pod vlivem mikrovlnného elektromagnetického pole otáčet a získávají tak vnitřní energii, kterou předávají svému okolí, a pozorujeme zvýšení teploty. Většina mikrovlnných pecí je vyladěna na největší účinnost ohřevu pro vodu. Nicméně použít lze i látky, které jsou schopny reagovat na toto pole stejným způsobem [9].

Zadání tohoto tématu bakalářské práce bylo motivováno novými možnostmi syntézy nanočástic za účasti mikrovlnného záření. Základní poznatky byly čerpány z článků [2, 3, 4]. Především z těchto článků jsou patrné výhody syntézy nanočástic oxidů železa, které jsou většinou v magnetické formě. Nicméně z dostupné literatury je možné zjistit velmi málo o vlivu různých parametrů a podmínek syntézy na výsledné produkty. Chopil jsem se tedy příležitosti detailnějšího prozkoumání procesu syntézy magnetických nanočástic oxidů železa za působení mikrovlnného pole.



Hlavním cílem této práce je čtenáře seznámit s problematikou syntézy magnetických nanočástic za použití mikrovlnného záření. Tento cíl spočívá v posuzování různých stěžejních parametrů experimentu<sup>1</sup>. Součástí této práce je rovněž charakterizace produktů syntéz za účelem optimalizace procesu jejich syntézy a zároveň pro zjištění klíčových fyzikálních vlastností těchto látek (morfologie a velikost, fázové složení nebo magnetické chování). Právě fyzikálně-chemické vlastnosti určují aplikační potenciál produktů syntéz. Vedlejší cíl je posoudit vliv stárnutí vzorků ve vodném prostředí.

---

1 Jsou to fyzikálně-chemické vlivy na vlastnosti konečného produktu.

# 1 Teoretická část

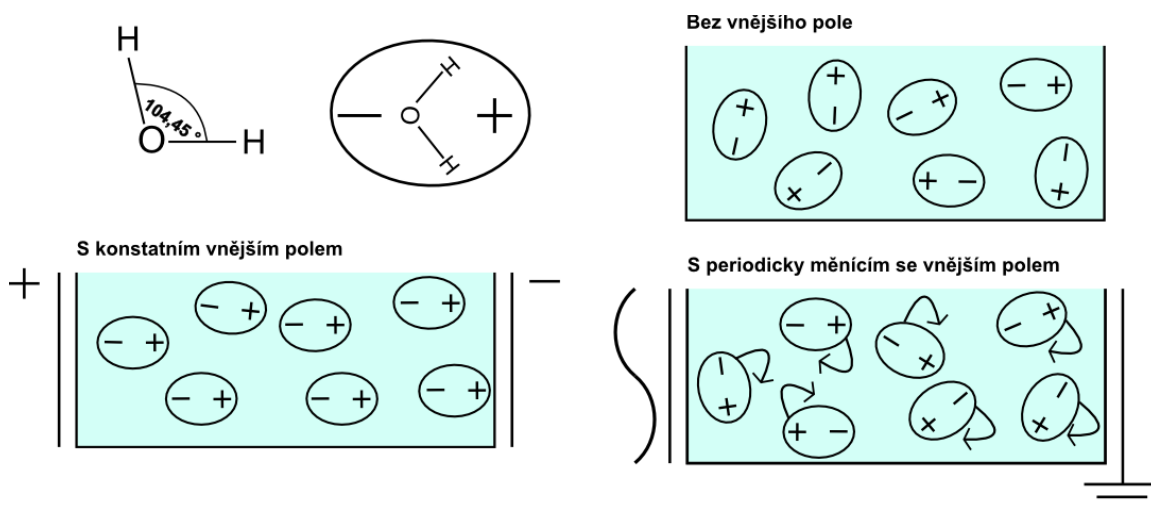
## 1.1 Mikrovlnný ohřev

Mezi známé způsoby ohřevu látky patří např. odporový, mechanický nebo indukční ohřev. Kromě těchto metod je znám i ohřev založený na absorpci záření. Jeden z příkladů takového ohřevu je absorpce mikrovlnného záření látkou. Mluvíme zde o tzv. *mikrovlnném ohřevu*<sup>2</sup>. Tento ohřev je většinou aplikován na vodu, jelikož voda je ve větším či menším množství přítomna téměř všude. Proto zdroje mikrovlnného záření (např. magnetron) vytváří pole o frekvenci, na kterou jsou schopné molekuly vody nejlépe reagovat. Důsledek je, že neoptimálnější účinnost absorpce mikrovlnného záření vodou je při frekvenci mikrovlnného pole 2,45 GHz. Energie fotonů s touto frekvencí je  $10^{-5}$  eV. Mikrovlnné pole je možné tedy použít na ohřev vody a zrychlit její vypařování (např. vysoušení archiválií) nebo zprostředkovat přes vodu ohřev okolí (potraviny, roztoky).

Voda je z pohledu vazeb, které drží kyslík a dva vodíky pohromadě, polární látka. Podle Maxwellovy teorie elektromagnetického pole se jedná o elektrický kvadrupól a dielektrikum. Díky rozložení náboje má molekula vody nenulový dipólový moment a kvadrupólový moment je korekce k dipólovému momentu. Tato vlastnost molekuly vody nám umožňuje provést popis mechanismu mikrovlnného ohřevu na molekule vody aproximované elektrickým dipólem. Tento popis je tedy pouze aproximací a kvalitativně popisuje mikrovlnný ohřev. Přítomnost vnějšího elektrického pole způsobí natáčení molekul ve směru intenzity elektrického pole. Pokud je vnější elektrické pole proměnné v čase, tak se molekuly snaží natočit vždy ve směru tohoto pole a tím začnou provádět rotační pohyb. Schématické znázornění tohoto jevu je na obr. 1.

---

2 Oblast mikrovln je ve spektru elektromagnetického záření od 0,3 GHz do 30 GHz.



**Obrázek 1:** Vliv vnějšího elektrického pole na molekulu vody aproximované dipólem. Převzato a upraveno z [10, s. 5]. Doplněno ještě o *aproximaci* na elektrický dipól a konfiguraci molekuly vody.

To co z makroskopického hlediska nazýváme teplem, je na mikroskopické úrovni pouze kinetická energie látky  $E_k$  a je úměrná střední hodnotě kvadrátu rychlosti molekul. Mikrovlnné pole způsobí rotaci molekul a tím zvýší jejich rychlost i kinetickou energii. Tato energie je potom srážkami molekul předávána dál a je možné to ztotožnit se šířením tepla. Teplo je měřitelné nepřímo např. kalorimetricky nebo termokamerou. Rychlost molekul je měřitelná pomocí Dopplerova posunu reemitovaného elektromagnetického záření (nejlépe monochromatického).

Mikrovlnné pece je možné rozdělit podle jednoho zásadního parametru a to rozptylu mikrovlnného pole na pece/reaktory s rozptýleným (multimode) a fokusovaným (monomode) polem v prostoru ohřevu (kavitě). Více se touto záležitostí zabývá práce [9]. Další důležitý parametr je výkon a stabilita generování mikrovlnného záření. Z tohoto pohledu je obyčejná mikrovlnná trouba popsitelná jako pec s rozptýleným polem a nestabilním generováním záření (střední hodnota výkonu v průběhu ohřevu se zachovává s určitými odchylkami). Kvalitnější pece potom mají stabilní generování mikrovlnného pole pomocí invertoru (v případě pulzního generování záření je přesnější šířka pulzu a opakovací frekvence).

Vliv mikrovlnného záření na chemické reakce má obecně dva efekty, a to teplotní a neteplotní. První efekt je spojen s absorpcí mikrovln, tzn. přeměnou na teplo.

Neteplotní efekt (kvantově-mechanický) je teoreticky možný, ale energie fotonů je na excitaci elektronů v atomech malá, navíc nebyl tento jev uspokojivě prokázán. Teplotní efekty jsou *objemový ohřev*, *teplotní úlet*, *selektivní ohřev* a *přehřáté zóny*. Mikrovlnné záření je absorbováno jenom v některých místech a mohou vznikat přehřáté zóny tzv. *hot spots*. Tento efekt je možné kompenzovat pohybem směsi, navíc díky počtu maxim a jejich rozložení v peci se jeví tento ohřev jako ohřev v celém objemu. U ostatních typů ohřevu dochází k ohřevu látek od povrchu do středu nádoby. Pokud směs absorbuje více energie, než uvolňuje odpařením, tak je to označováno jako „teplotní úlet“ (zvýšení absorpce s rostoucí teplotou). Ve vícesložkovém systému reagují na mikrovlnné pole jen absorbující složky a na zbytek směsi je teplo pouze přeneseno. [9]

## 1.2 Stěžejní parametry roztokových syntéz

Chemické reakce jsou popsány chemickými rovnicemi, ve kterých vystupují chemické sloučeniny a fyzikální vlivy, které jsou klíčové pro tyto reakce. Některé reakce navíc vyžadují specifické fyzikální podmínky (tlak nebo teplotu), aby došlo k chemické reakci. Pokud reakce probíhá i za nižších teplot nebo tlaků, tak jejich zvýšením ovlivníme rychlost průběhu reakce (kinetiku chemické reakce). Nicméně kinetiku chemických reakcí ovlivňují další parametry, kterými jsou i látkové množství<sup>3</sup>  $n$  a skupenství vstupních látek nebo koncentrace vznikajících produktů. Kromě těchto faktorů mohou ovlivnit průběh reakce, strukturu a složení produktů další látky, které se přímo neúčastní reakcí, např. katalyzátory, pracovní plyny, tenzidy nebo nečistoty.

Chemickou reakci je možné popsat jako efektivní srážku reaktantů za vzniku nové chemické látky. Tyto *srážky* se odehrávají náhodně. Statisticky je výhodné uvažovat střední hodnotu takových srážek za čas, které vedou k chemické reakci. Pokud chceme zvýšit rychlost chemické reakce, musíme snížit střední volnou dráhu molekul a to zvýšením tlaku nebo látkového množství. Zvýšení tlaku má za následek ještě posunutí bodu varu k vyšším teplotám. Další možnost je zvýšit rychlost molekul, tedy zvýšit vnitřní energii a to nejlépe dodáním tepla. Oba případy vedou k tomu, že se zvýší počet srážek za jednotku času. Tudíž dochází k většímu počtu srážek.

---

<sup>3</sup> V případě iontů a kapalin se používá koncentrace, u pevných látek hmotnost a u plynů objem. Všechny tyto veličiny jsou odvozené od látkového množství.

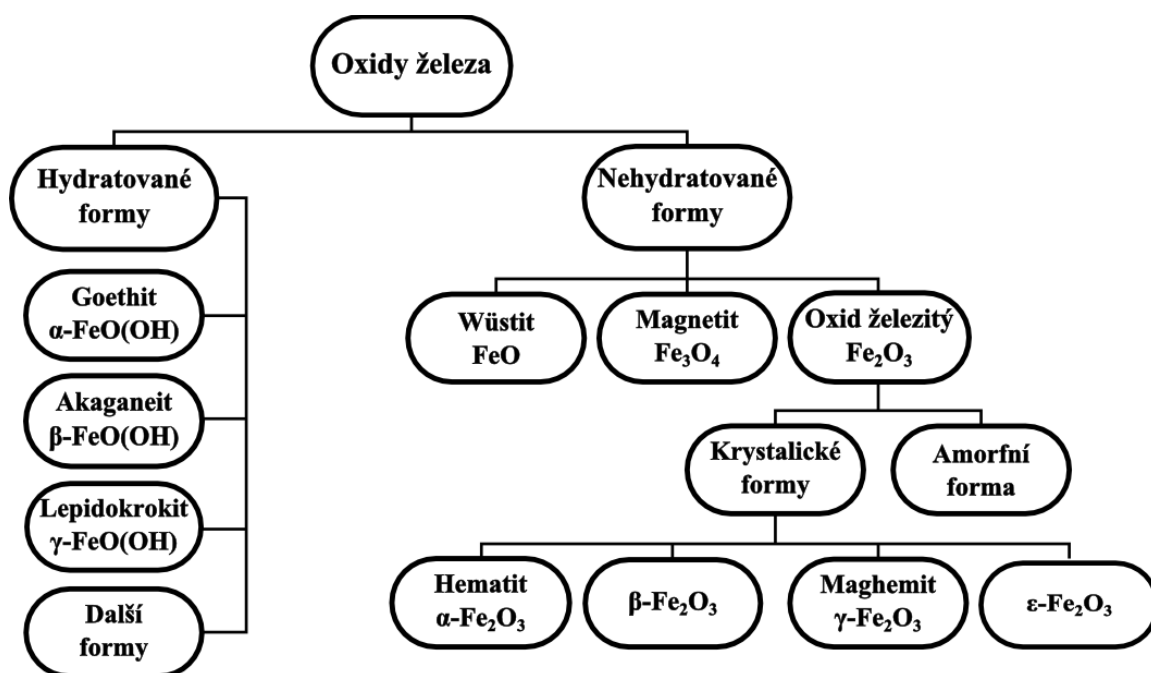
Formování produktů má jednoduchý mechanismus. Pokud jsou vhodné podmínky pro vytvoření zárodku a následnou krystalizaci, tak narůstá zárodek, dokud mu to dovolí prostředí. Jeden ze způsobů zastavení růstu zrna je zabránění přístupu látky z okolí pomocí tenzidu. Další spočívá v omezení prostoru, do kterého může zárodek růst a poslední je omezení množství látky, ze které roste krystal. Tyto podmínky ovlivňují velikost, oproti tomu katalyzátor ovlivňuje jak rychlost reakce, tak složení produktů a někdy může mít vliv i na morfologii (tvoření tyčinek místo částic). Tyto látky se mohou v reakční směsi nacházet buď záměrně, nebo jako nečistota. Pokud jsou nečistoty přítomny, pak se jedná o kontaminaci a především mají náhodné složení. Následkem toho mohou vzniknout produkty s morfologií a složením, které nejsme schopni vysvětlit bez přesné analýzy výchozí směsi (jedině tak s jistotou odhalíme kontaminaci).

Vhodná volba fyzikálně-chemických parametrů syntézy vede k tvorbě nanočástic zajímavých z hlediska aplikovatelnosti. Z tohoto pohledu jsou nejdiskutovanější magnetické a speciálně *superparamagnetické nanočástice oxidů železa* (SPIONPs), které mají velikost menší jak 30 nm. SPIONPs mají superspin a nevykazují velkou remanentní magnetizaci, tzn. jsou schopny rychle reagovat na změny vnějšího magnetického pole. Pro aplikovatelnost je potřeba stabilizace nejčastěji elektrostaticky nebo stericky, tzn. zabránění agregace nanočástic. Látky vhodné pro stabilizaci jsou např. polymery, tedy např. dextran, polyvinylalkohol (PVA) nebo polyethylenglykol (PEG) [11]. Tabulka s parametry modifikací nanočástic a následném chování v organismu a aplikovatelnosti v medicíně jsou v přehledovém článku [12].

### **1.3 Oxidy železa a reakce vedoucí k jejich tvorbě**

#### **1.3.1 Nejvýznamnější oxidy železa**

Železo je jeden z nejrozšířenějších prvků na naší planetě. Vyskytuje se hned v několika podobách. Jedna skupina důležitých sloučenin jsou oxidy. Železo se jako oxid nachází i v přírodě a jeho jednotlivé formy mají mineralogický název. Ty, které ho nemají, jsou formy oxidu železa nestabilní v makroskopické podobě. V přírodě se vyskytuje hematit, magnetit nebo goethit, ale  $\beta$  a  $\epsilon$  fáze oxidu železitého jsou stabilní pouze v *nanorozměrech*. Na obrázku 2 je možné vidět rozdělení oxidů železa se zaměřením na krystalické formy a to jak hydratované tak i nehydratované.



**Obrázek 2:** Diagram členění oxidů železa s důrazem na krystalické formy. Vytvořeno podle [1, s. 4] a doplněno o nejběžnější hydratované krystalické formy z [13, s. 4].

Železo je v oxidech nejčastěji v oxidačním stavu  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Zástupce oxidu dvojmocného železa je wüstit. Trojmocné železo obsahují potom goethit, akaganeit, lepidokrokít a oxid železitý. Magnetit je tvořen dvojmocným i trojmocným železem, tedy  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  (oxid železnato-železitý) a jeho sumární vzorec je  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Nejvíce se magnetit podobá maghemitu a to jak strukturou, tak fyzikálně-chemickými vlastnostmi a je velmi těžké je rozlišit. Jedna z možností je *Mössbauerova spektroskopie*. Přesná krystalová struktura polymorfů oxidu železitého je obsažena v práci [1, s. 6]. V Tab. 1 jsou uvedeny krystalografické informace a magnetické chování za pokojové teploty.

Magnetit i maghemit mají kubickou krystalovou strukturu typu inverzní spinel, kde jsou kationty železa v tetraedrické (A) nebo oktaedrické (B) pozici [1, s. 7]. Pro magnetit platí, že jsou obě pozice zcela zaplněné, naproti tomu maghemit vykazuje vakance v oktaedrické pozici železa [11]. Stechiometrický vzorec popisující maghemit je  $^A[\text{Fe}^{3+}]^B[\text{Fe}_{5/3}^{3+} \text{ o}_{1/3}]\text{O}_4$ , kde o je označení pro vakance [1, s. 7]. Stechiometrický vzorec magnetitu je  $^A[\text{Fe}^{3+}]^B[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$  [14, s. 376].

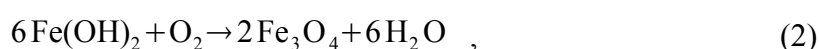
**Tabulka 1:** Krystalografické a magnetické vlastnosti vybraných polymorfů oxidů železa. Převzato a upraveno z [15].

Označení	Krystalová struktura	Mřížkový parametr [nm]	Magnetické chování (300 K)
Goethit	Ortorhombická	$a = 0,995$ $b = 0,302$ $c = 0,461$	Antiferomagnet
Lepidokrokit	Ortorhombická	$a = 0,339$ $b = 12,517$ $c = 0,307$	Paramagnet
Maghemit	Kubická, inverzní spinel	$a = 0,835$	Ferimagnet
Magnetit	Kubická, inverzní spinel	$a = 0,840$	Ferimagnet

### 1.3.2 Syntézy oxidů železa

Nanočástice lze syntetizovat různými metodami, které dělíme do dvou skupin na chemickou (bottom-up metoda<sup>4</sup>) a fyzikální (top-down metoda). Mezi chemické metody je možné zařadit např. sol-gel reakce, ultrazvukem indukovaný nebo hydrotermální rozklad. Fyzikální cesta využívá nejčastěji mletí, drcení nebo obrábění (vodní paprsek nebo kulové mlýnky), tzn. z objemového materiálu vytvořit nanočástice.

Oxidy železa lze připravit oxidací oceli na vzduchu, ale touto cestou vzniká celá řada oxidů železa, z obr. 2 jsou to všechny s mineralogickým názvem. Další nevýhoda této metody je „top-down“ přístup výroby nanočástic, tedy je obtížné kontrolovat parametry produktů. Další možností je klasická srážecí metoda, jedná se o „bottom-up“ způsob přípravy nanočástic, tzn. rozpustíme vstupní látky v rozpouštědle a poté roztok alkalizujeme. Takto připravená směs začne reagovat se vzdušným kyslíkem. Nejprve se tvoří hydratované formy oxidů železa, které přecházejí na nehydratované formy [5]. Tento proces je velmi pomalý, proto je výhodnější směs po alkalizaci zahřát pro urychlení procesu. Rovnice (1) až (4) popisují tento proces bez meziproductů



převzato a upraveno z [6]. Maghemit vzniká oxidací magnetitu na vzduchu [11].

<sup>4</sup> Tvorba nanočástic od jednotlivých molekul a zrn po větší celky podle definice po 100 nm.

Následující rovnice popisují vznik magnetitu z prekursoru obsahující  $\text{Fe}^{3+}$



převzato a upraveno z [16]. Ukazuje se, že je lepší použít chloridy, protože jsou lépe rozpustné ve vodě než sírany. Díky tomu se snadněji odseparovávají jejich nežádoucí ionty a soli. Výhodné je použití prekursoru obsahující dvojmocné a trojmocné železo v optimálním poměru pro vznik magnetitu s žádoucími vlastnostmi (koprecipitační metoda). V Tab. 2 jsou shrnuty nejčastěji používané prekurzory pro syntézu magnetických nanočástic oxidů železa. Jak je vidět v této tabulce, tak velmi často jsou používány dvě soli, jedna s dvojmocným železem a jedna s trojmocným železem. Druhou možností je použít vhodný pracovní plyn podle rovnice (2).

**Tabulka 2:** Nejčastěji používané prekurzory pro výrobu MIONPs za účasti mikrovlnného pole.

Prekurzor	Způsob alkalizace	Rozpouštědlo	Produkty	Reference
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	NaOH	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$	4
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	6
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	7
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$	17

## 1.4 Metody charakterizace nanočástic

Nedílnou součástí během syntézy částic je charakterizace produktů syntézy a správné vyhodnocení dat získaných přístroji k tomu určených. Nejpoužívanější mikroskopické techniky pro charakterizaci nanočástic v práškové podobě<sup>5</sup> jsou skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a transmisní elektronová mikroskopie (TEM). Mezi další metody charakterizace nanočástic patří rentgenová prášková difrakce (XRD) nebo Mössbauerova spektroskopie.

<sup>5</sup> Pokud jsou stabilní na vzduchu po nezbytně nutnou dobu, aby jejich reakce se vzduchem neovlivnila jejich strukturu a tedy i měření.



Limit pozorování objektů je dán difrakčním limitem. Tento limit je možné popsat Braggovou podmínkou difrakce svazku na mřížce (při konstruktivní interferenci svazku). Je nutné také započítat rozlišovací schopnost detektoru. Výslednou rovnici odvodil Abbé a je převzata z [18, s. 5]

$$d_{\min} = 0,61 \frac{\lambda}{k \sin(\alpha)} \quad , \quad (5)$$

kde  $d_{\min}$  je nejmenší vzdálenost dvou bodů, které jsme schopni rozlišit,  $k$  je řád difrakčního maxima,  $\lambda$  je vlnová délka použitého elektromagnetického záření a  $\alpha$  je doplňkový úhel k úhlu mezi dopadajícím svazkem a povrchem vzorku.

### 1.4.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Tato metoda je označována jako mikroskopická technika. Ze všech technik popisovaných v této kapitole se SEM blíží nejvíce optické mikroskopii. Světelné mikroskopy využívají elektromagnetické vlnění ve viditelné oblasti vlnových délek jako zprostředkovatele přenosu informace. SEM využívá ke zprostředkování informace elektrony. Výstupem je také obraz povrchu vzorku, ale ve stupních šedi.

De Broglie objevil, že i částice mohou mít vlnovou povahu a je možné jim přiřadit vlnovou délku  $\lambda$ . Elektron získá energii urychlením v elektrickém poli. Konkrétní elektron s danou hybností, podle vztahu (5), nám dává rozlišovací schopnost přístroje. Ta je vyšší než u klasického optického i konfokálního laserového mikroskopu. Odvození vzorce pro výpočet vlnové délky urychleného elektronu je v publikaci [18, s. 75].

Sestava SEMu obsahuje zdroj elektronů, tzv. *elektromagnetické čočky* a detektor. Navíc obsahují tyto mikroskopy EDS detektor, což je detektor určený k prvkové analýze. Při interakci urychleného elektronu s elektronovým obalem atomů vzorku, dochází k excitaci elektronů. Pokud dostanou dostatek energie<sup>6</sup>, tak elektrony opustí atom. V elektronovém obalu vznikne prázdné místo a na toto místo spadne elektron z některé z vyšších hladin a vyzáří foton o energii rovnající se energii přechodu mezi těmito hladinami. Energie těchto fotonů jsou typické pro daný materiál a spektrální analýzou dat jsme schopni říct, jaké je složení vzorku nebo jeho části. Podrobnější princip činnosti celého mikroskopu je popsán v práci [18].

---

<sup>6</sup> Podle Einsteina je tato energie rovna tzv. *výstupní práci* a zbytek energie se projeví jako kinetická energie volné částice.

### 1.4.2 Rentgenová prášková difrakce (XRD)

Tato metoda využívá rentgenové záření (vlnová délka je od 10 nm do 1 pm) s ohledem na vztah (5) jsme schopni studovat i nanočástice. Pomocí XRD je možné určit mřížkový parametr, velikost koherentní domény i fázové složení vzorku, tedy XRD poskytuje hmotnostní zastoupení krystalických fází.

V případě analýzy práškových materiálů jsme schopni vytvořit úzký soubor vlnových délek rentgenového záření s úzkým prostorovým vyzařováním, ale analyzujeme materiály, které mají složitější krystalovou strukturu, než je monokrystal. Reálné materiály je možné analyzovat, stejným způsobem jako monokrystal, pouze se musí pohybovat zářič a detektor kolem vzorku. Výsledné spektrum je závislost intenzity rentgenového záření na dvojnásobku úhlu dopadu a je v něm obsaženo *více* píků. Z poloh těchto píků je možné spočítat mřížkové parametry práškového materiálu. Poměr intenzit dává informace o procentuálním zastoupení daných *monokrystalů* ve vzorku. Šířka píků je dána velikostí koherentní domény.

Analýza dat XRD je prováděna pomocí programů a *FITů*, tedy data jsou vyhodnocována numericky podle známých spekter krystalů. Pro analýzu difraktogramů se nejčastěji používají databáze, kde jsou přiřazeny k jednotlivým fázím píky, které jsou pozorovány pomocí RTG difraktometru s použitou vlnovou délkou zdroje.

### 1.4.3 Mössbauerova spektroskopie

Tato spektroskopická technika používá také rentgenové záření, ale místo vlnové povahy se zaměřuje na korpuskulární vlastnosti elektromagnetického záření. Mössbauerova spektroskopie je založena na Mössbauerově jevu, tedy rezonanční absorpci a emisi záření gama bez zpětného rázu. Toto záření je konkrétně absorbováno v jádře atomů a následně emitováno. Důležité je poznamenat, že konkrétní spektroskop je schopný analyzovat pouze jeden typ atomů (tzv. mössbauerovsky aktivní atom) a to podle použitého zářiče<sup>7</sup>. Z praktického hlediska je tedy většinou experimentální sestava uzpůsobena pro analýzu <sup>57</sup>Fe, který má zastoupení v přirozené směsi železa 2,2 %. Pro získání požadované energie fotonů se využívá rozpadu <sup>57</sup>Co.

7 Urychlovače jsou schopny produkovat větší rozsah a intenzitu energií elektromagnetického záření, a proto jsou použitelné pro širší škálu prvků. Cyklotron je jeden z možných urychlovačů.

V případě analýzy železo obsahujících vzorků jsme schopni kvantifikovat relativní zastoupení atomů železa v jednotlivých fázích. Mnohem důležitější je fázová analýza a analýza magnetického stavu vzorku, říkáme že „mössbauerovsky aktivní atom“ je „mikrosonda svého okolí“. Projevuje se to tzv. *hyperjemným štěpením*. Toto štěpení vzniká tak, že jádro elektromagneticky interaguje s okolím. Každá interakce je z hlediska poruchové teorie porucha a dochází k opravám energie všech kvantových stavů v systému. Speciálně dojde k tzv. *rozštěpení hladin*, což znamená, že původně různé stavy o stejné hodnotě energie mají nyní různé hodnoty energie. Existuje pět typů interakcí s okolím a to interakce mezi:

1. Atomovým obalem a jádrem mössbauerovsky aktivního atomu
2. Jádrem mössbauerovsky aktivního atomu a jeho okolní mřížkou
3. Vnější magnetickým polem a jádrem mössbauerovsky aktivního atomu
4. Okolní mřížkou a atomovým obalem mössbauerovsky aktivního atomu
5. Vnější magnetickým polem a atomovým obalem mössbauerovsky aktivního atomu

Poslední dvě interakce jsou interakce nepřímé. [1, k. 2.2]

Data se zpracovávají numericky tzv. *FITováním* záznamu z Mössbauerova spektroskopu, což je závislost *transmise* na rychlosti pohybu zářiče. Pomocí Dopplerova jevu jsme schopni rozšířit interval vlnových délek  $\gamma$ -fotonů, tzn. rychlost pohybu zářiče nám určuje vlnovou délku  $\gamma$ -fotonů a vlnová délka energie fotonů. Každá fáze oxidu železa má specifické tzv. *parametry hyperjemného štěpení*. V práci [15] jsou uvedené konkrétní hodnoty těchto parametrů pro hydratované i nehydratované formy oxidu železitého a je z nich sestavena Tabulka 3. Parametry hyperjemného štěpení jsou uvedeny pro teplotu měření 295 K. Parametry hyperjemného štěpení pro hydroxid železnatý jsou platné pro teplotu měření 300 K.

**Tabulka 3:** Parametry hyperjemného štěpení při měření vybraných oxidů železa a hydroxidu železnatého pomocí Mössbauerova spektroskopu, při teplotě měření 295 K, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení a  $B_{hf}$  je hyperjemné magnetické pole. Izomerní posun je vztažen k  $\alpha$ -Fe za pokojové teploty. T-pozice označuje tetraedrickou pozici a O-pozice je oktaedrická pozice. Převzato a upraveno z práce [15].

<b>Polymorf</b>	<b>Složka ve spektru</b>	$\delta$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$B_{hf}$ $\pm 0,3$ [T]	<b>Přiřazení</b>
$\alpha$ -FeOOH	Sextet	0,37	-0,26	38,0	---
$\beta$ -FeOOH	Dublet 1	0,37	0,95	---	---
	Dublet 2	0,38	0,55	---	---
$\gamma$ -FeOOH	Dublet	0,37	0,53	---	---
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sextet	0,37	-0,20	51,8	---
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sextet 1	0,23	0,00	50,0	T-pozice Fe
	Sextet 2	0,35	0,00	50,0	O-pozice Fe
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sextet 1	0,26	0,00	49,0	T-pozice Fe
	Sextet 2	0,67	0,00	46,0	O-pozice Fe
Fe(OH) <sub>2</sub>	Dublet	1,05	2,98	---	---
Ferihydrit, 2-line	Dublet	0,24	0,72	---	---

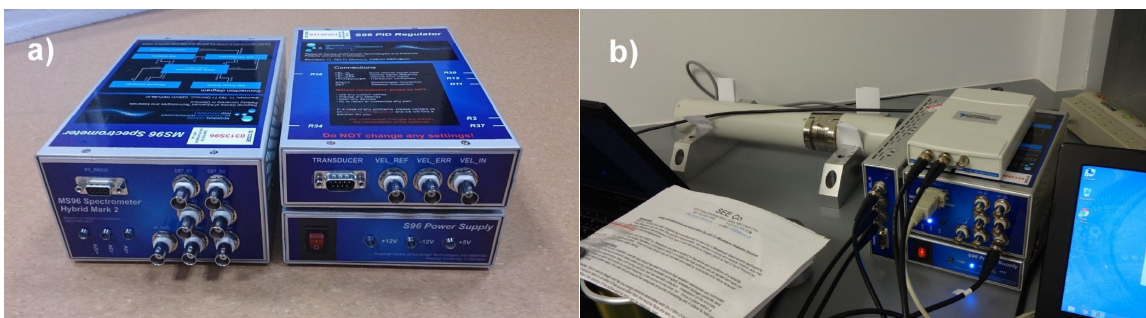
## 2 Experimentální část

### 2.1 Použité přístroje, pomůcky a chemikálie

Při experimentech byly použity dvě mikrovlnné trouby Panasonic, laboratorní *pH*-metry, neodymový permanentní magnet (NdFeB) a běžné chemické sklo včetně varného skla. Charakterizace vzorků proběhla převážně v RCPTM (UP Olomouc) pomocí Mössbauerova spektrometru, RTG práškového difraktometru a skenovacího elektronového mikroskopu. Pouze některé snímky a prvková analýza ze SEMu byly pořízeny na Katedře experimentální fyziky PřF Univerzity Palackého.

#### Mössbauerova spektroskopie

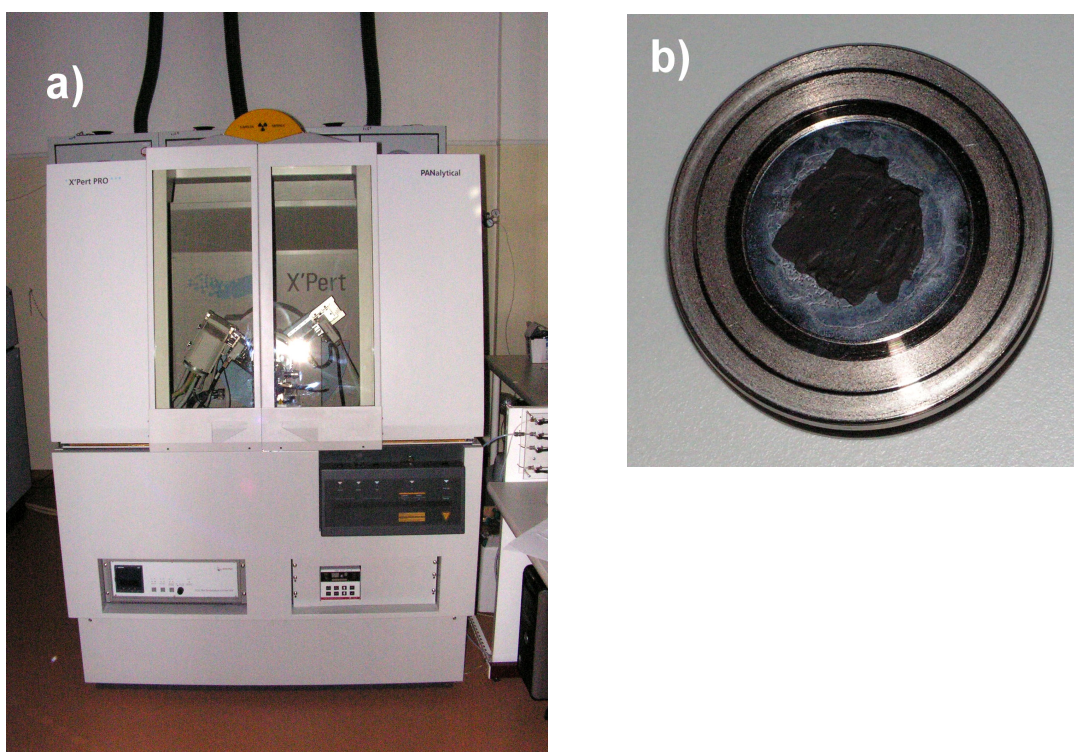
Analýza vzorků pomocí Mössbauerova spektrometru (RCPTM, Olomouc) byla realizována za pokojové teploty, bez vnějšího magnetického pole a *ex-situ*. Použitá sestava obsahuje řídicí a měřicí jednotku MS96, zářič  $^{57}\text{Co}$  pro analýzu  $^{57}\text{Fe}$  a držák vzorků. Tato sestava pracuje v transmisním režimu a vzorek je možné při měření vystavit vnějšímu magnetickému poli nebo měřit při různých teplotách vzorku (od teploty kapalného hélia po 1000 °C). [19]



**Obrázek 3:** Mössbauerův spektrometr: a) MS96 a b) celá sestava. Převzato z [19].

## Rentgenová prášková difrakce

Na analýzu všech připravených vzorků byl použit rentgenový práškový difraktometr X'Pert PRO MPD (PANalytical B.V., Holandsko), viz obrázek 4. Měření byla realizována v Bragg-Brentanově parafokující geometrii za použití kobaltové lampy s vlnovou délkou  $K_{\alpha}$  (0,17903 nm), která je kombinací  $K_{\alpha 1}$  a  $K_{\alpha 2}$ . [20]



**Obrázek 4:** a) Rentgenový práškový difraktometr X'Pert PRO MPD PANalytical a b) připravený vzorek pro analýzu

## Skenovací elektronová mikroskopie

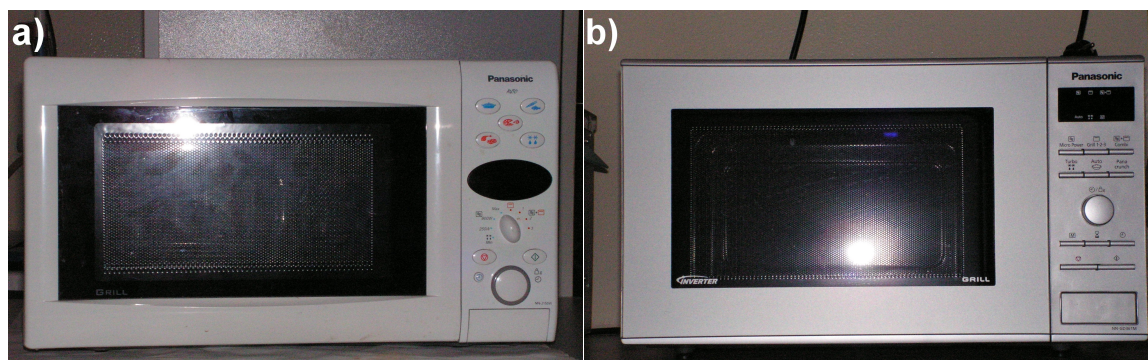
Studium morfologie a chemického složení některých vzorků bylo realizováno pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Hitachi SU6600 a VEGA3 LMU firmy Tescan. Oba přístroje obsahují BSE detektor a pro určení chemického složení EDS detektor. Snímky byly analyzovány pomocí softwaru ImageJ.

Pouze vzorek MW\_1 byl analyzován pomocí SU6600. Tento mikroskop používá jako zdroj elektronů Schottkyho katodu, s urychlovacím napětím od 0,5 kV do 30 kV. Hitachi SU6600 je umístěn v RCPTM. [21]

VEGA3 LMU je elektronový mikroskop se žhavenou katodou a maximálním urychlovacím napětím 30 kV. Na tomto přístroji byly analyzovány zbývající vzorky. VEGA3 LMU se nachází na Katedře experimentální fyziky UPOL. [22]

### Mikrovlnné trouby

Syntézy probíhaly v kuchyňských mikrovlnných troubách firmy Panasonic. První mikrovlnná trouba (typ nn-j155wb) byla použita pro syntézy za maximálního nestabilizovaného výkonu 800 W. Mikrovlnná pec s invertorem s možností přesného nastavení stabilizovaného výkonu (typ nn-gd371s/nn-gd361/nn1W) byla použita pro syntézy za výkonu 100 W.



**Obrázek 5:** Kuchyňské mikrovlnné trouby Panasonic: a) bez stabilního výkonu, b) se stabilizací výkonu

### Chemikálie – prekurzor pro syntézy

Použitý prekurzor pro všechny experimenty byl  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . Většina syntéz byla provedena za použití chemikálie z firmy Ing. Petr Švec – PENTA, s.r.o. (Praha, ČR) a pro vzorek MW\_12 byla použita technická sůl z firmy PRECHEZA, a.s. (Přerov, ČR). U použitého heptahydrátu síranu železnatého (výrobce – PENTA, s.r.o., obsah – 99,5%), je patrná degradace soli, v tomto případě to znamená částečnou oxidaci. Z toho plyne, že jak složení produktů tak i velikost částic mohou být částečně ovlivněny nehomogenním složením prekurzoru.

U prekursoru z Prechezy je vidět větší míra oxidace a možná přítomnost i dalších látek než pouze  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . U prvního prekursoru výrobce udává přítomnost i dalších látek, ta je zanedbatelná (méně jak 0,5% celkem).

## 2.2 Způsob přípravy referenčního vzorku a realizace experimentu

Základem pro porovnávání vlastností v rámci dané série vzorků je určení referenčního vzorku. Vůči tomuto vzorku jsou pak vztaženy další vzorky v sérii a jejich parametry se volí s ohledem na tento vzorek. Každá série má svůj referenční vzorek a každý další vzorek v této sérii má změněn pouze jeden parametr vůči němu. Tento postup nám umožňuje přiřadit změnu vstupního parametru k vlastnostem produktu. Následuje popis přípravy referenčního vzorku, příprava zbývajících vzorků je analogická.

1. 1g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  byl rozpuštěn v kádince ve 100 ml destilované vody.
2. Kádinku jsem umístil na elektromagnetickou míchačku a nechal míchat, dokud se všechen síran železnatý nerozpustil. Do roztoku síranu železnatého jsem umístil sondu *pH* metru.
3. Postupným přidáváním roztoku hydroxidu draselného o koncentraci  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  bylo zvyšováno *pH* roztoku na požadovanou hodnotu. Během tohoto procesu (alkalizace) dochází ke vzniku sraženiny hydroxidů železa s charakteristickou zelenohnědou barvou.
4. Do připravené suspenze jsem přidal 100 ml destilované vody (během varu dojde k odpaření přibližně tohoto objemu vody). Ve vhodné nádobě jsem tuto směs vložil do mikrovlnné trouby, provedl jsem mikrovlnný záhřev při výkonu 800 W a po dobu 10 minut.
5. Po vyjmutí směsi z mikrovlnné trouby jsem přidal destilovanou vodu a začal jsem vzniklé magnetické částice odseparovávat pomocí permanentního magnetu (NdFeB). Promývání jsem provedl 8 krát. Během tohoto procesu došlo k odplavení všech látek, které nebyly adsorbované na povrchu magnetických částic nebo nebyly ve vnitřní struktuře těchto částic. Nakonec jsem odseparované částice umístil do plastové uzavíratelné nádoby.



## 2.3 Popis připravených sérií vzorků

Vzorky byly připraveny v několika sériích, přitom v rámci každé série se studoval vliv daného parametru syntézy na vlastnosti produktu a ostatní parametry byly zachovány. Výsledky dosažené z předchozích sérií sloužily jako vodítko pro návrh parametrů podmínek pro další série. Příprava je analogická přípravě referenčního vzorku, pouze se změní jeden parametr syntézy. Pro všechny vzorky jsou podmínky syntéz přehledně zapsány v Tab. 4 a Tab. 5.

První série sloužila k porovnání vlivu záhřevu v mikrovlnné peci (MW\_1) a ve vodní lázni (MW\_2). Druhá série je ukázkou nelineární závislosti  $pH$  na přidaném objemu hydroxidu během alkalizace a zároveň k posouzení vlivu  $pH$  na výsledné produkty (MW\_6 až MW\_9). Další série vzorků je zaměřena na studium vlivu nastavení výkonu mikrovlnné trouby, dále na srovnání použité formy prekursoru (laboratorní a technická chemikálie), na posouzení vlivu stárnutí alkalizované suspenze před mikrovlnným ohřevem a vliv opakovaného mikrovlnného záhřevu (MW\_10 až MW\_15). Pomocí poslední série byl testován vliv rostoucí koncentrace prekursoru ve výchozím roztoku, při zachování objemu a  $pH$  vůči referenčnímu vzorku, a vliv doby záhřevu na procentuální zastoupení výsledných produktů se současnou identifikací dalších meziproduktů (MW\_16 až MW\_20).

**Tabulka 4:** Experimentální podmínky přípravy vzorků MW\_1, MW\_2 a MW\_6 - MW\_9. Červeně jsou označené referenční vzorky, kde  $m$  je navážka  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $pH$  je výsledná hodnota  $pH$  suspenze po alkalizaci a  $V_b$  je přidaný objem roztoku hydroxidu draselného ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) do roztoku síranu železnatého. Použitý výkon mikrovlnné trouby je 800 W a hvězdičkou je označen vzorek připravený ve vodní lázni.

Vzorek	$m$ [g]	$pH$	$V_b$ [ml]	Doba ohřevu [min]
MW_1	1,04	12	-	10
MW_2*	1,02	12	-	10
MW_8	1,01	10,56	5,4	10
MW_7	1,01	11,08	5,6	10
MW_6	1,00	11,99	7,3	10
MW_9	1,00	12,48	28,9	10

**Tabulka 5:** Experimentální podmínky přípravy vzorků MW\_10 až MW\_20. Červeně jsou označené referenční vzorky, kde  $m$  je navážka  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $pH$  je výsledná hodnota  $pH$  po alkalizaci suspenze,  $V_b$  je přidáný objem roztoku hydroxidu draselného ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) do roztoku síranu železnatého a jako stárnutí je označen časový interval od alkalizace směsi po umístění do mikrovlnné trouby. Pro vzorek označený hvězdičkou byl použit technický síran od firmy PRECHEZA, a.s.

Vzorek	$m$ [g]	$pH$	$V_b$ [ml]	Stárnutí	Výkon [W]	Ohřev	Doba ohřevu [min]
MW_10	1,00	11,24	5,2	ne	800	1x	10
MW_11	1,01	11,30	5,2	4h 40min	800	1x	10
MW_12*	1,00	11,60	5,2	ne	800	1x	10
MW_13	1,01	11,30	5,2	ne	800	2x	10
MW_14	1,00	11,21	5,2	ne	100	1x	10
MW_15	1,00	11,33	5,2	ne	100 + led	1x	10
MW_16	1,00	11,68	5,6	ne	800	1x	10
MW_17	1,00	11,62	5,6	ne	800	1x	7
MW_18	1,00	11,65	5,6	ne	800	1x	4
MW_19	2,00	11,66	10,7	ne	800	1x	10
MW_20	3,00	11,66	15,9	ne	800	1x	10

## 2.4 Použité vztahy

Při analýze mössbauerovských spekter obdržíme relativní počet atomů  $^{57}\text{Fe}$  v dané fázi (s daným okolím a chemickým stavem atomů železa), tento údaj je nutné přepočítat na hmotnostní procenta (hm. %) pro srovnatelnost výsledků z různých charakterizačních metod. V tomto případě srovnáváme údaje s XRD. Následující vzorec slouží k přepočtu mezi počty atomů a jejich hmotnostními procenty

$$\text{Zast. [hm. \%]} = 100 \frac{M_i \text{ RA}}{\sum_{i=1}^N M_i \text{ RA}}, \quad (6)$$

kde  $M_i$  je molární hmotnost  $i$ -té látky dané fáze připadající na jeden atom železa, RA je relativní zastoupení atomu železa ve vzorku v procentech a N je počet fází ve vzorku.

Pro výpočet koncentrace látky v roztoku, hmotnosti a látkového množství byl použit následující vztah

$$n = cV = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A} \quad (7)$$

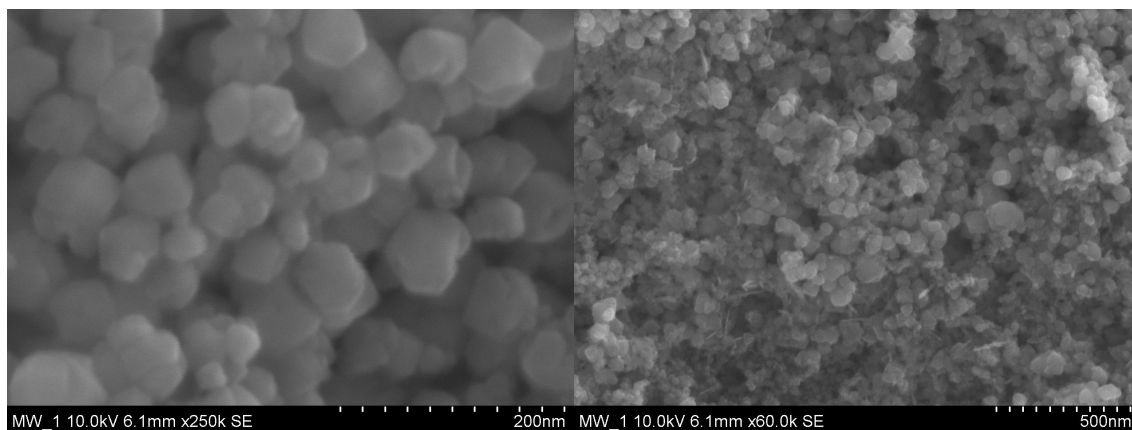
kde  $n$  je látkové množství,  $c$  je koncentrace látky,  $V$  je objem roztoku,  $m$  je hmotnost látky,  $M$  je její molární hmotnost,  $N$  je počet částic a  $N_A$  je Avogadrova konstanta.

### 3 Výsledky a diskuze

#### 3.1 Mikrovlnný ohřev a vodní lázeň (MW\_1 a MW\_2)

##### 3.1.1 Prezentování dat

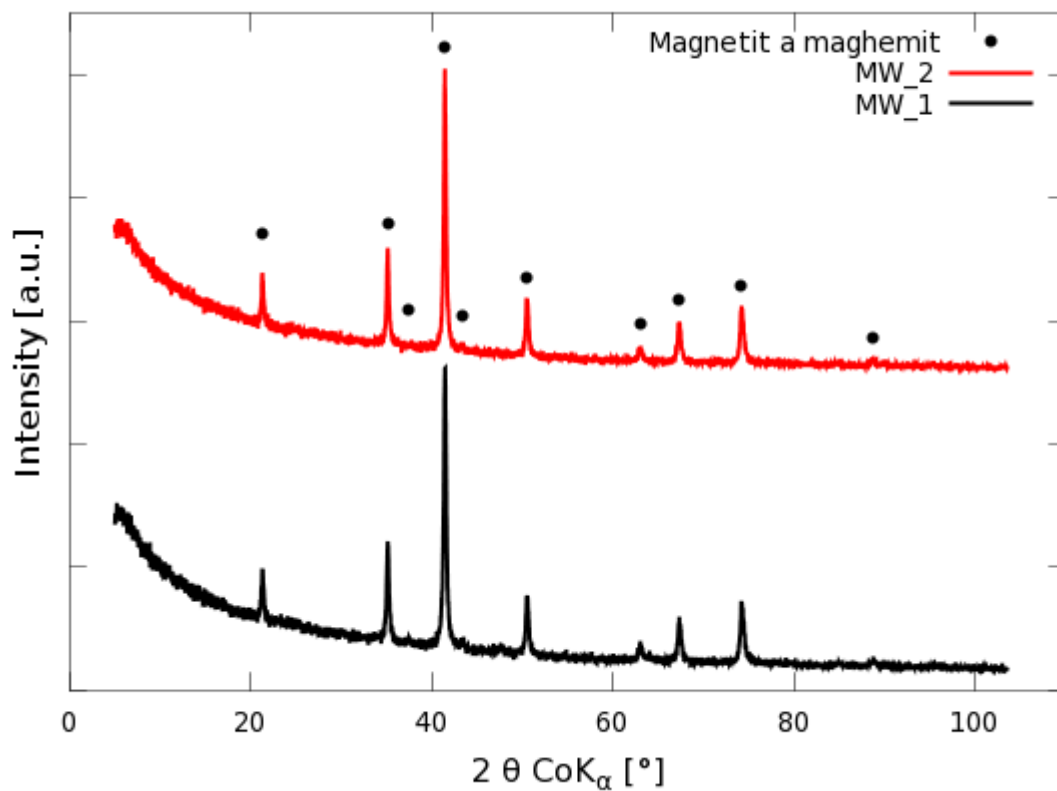
Na snímcích ze SEMu vzorku MW\_1 (obr. 6) je vidět, že připravené nanočástice a jejich agregáty vykazují přibližně kulovitý tvar, v rozmezí 19 nm až 80 nm. Na snímcích jsou vidět i jehlicovité útvary, EDS spektrum jedné z jehlic je velmi podobné EDS spektru z větší oblasti vzorku, tedy jedná se nejspíš o částěčku prachu obalenou nanočásticemi. EDS spektra vzorku MW\_1 jsou umístěna v Příloze 1. Vzorek MW\_2 nebyl charakterizován pomocí SEMu ani Mössbauerovy spektroskopie.



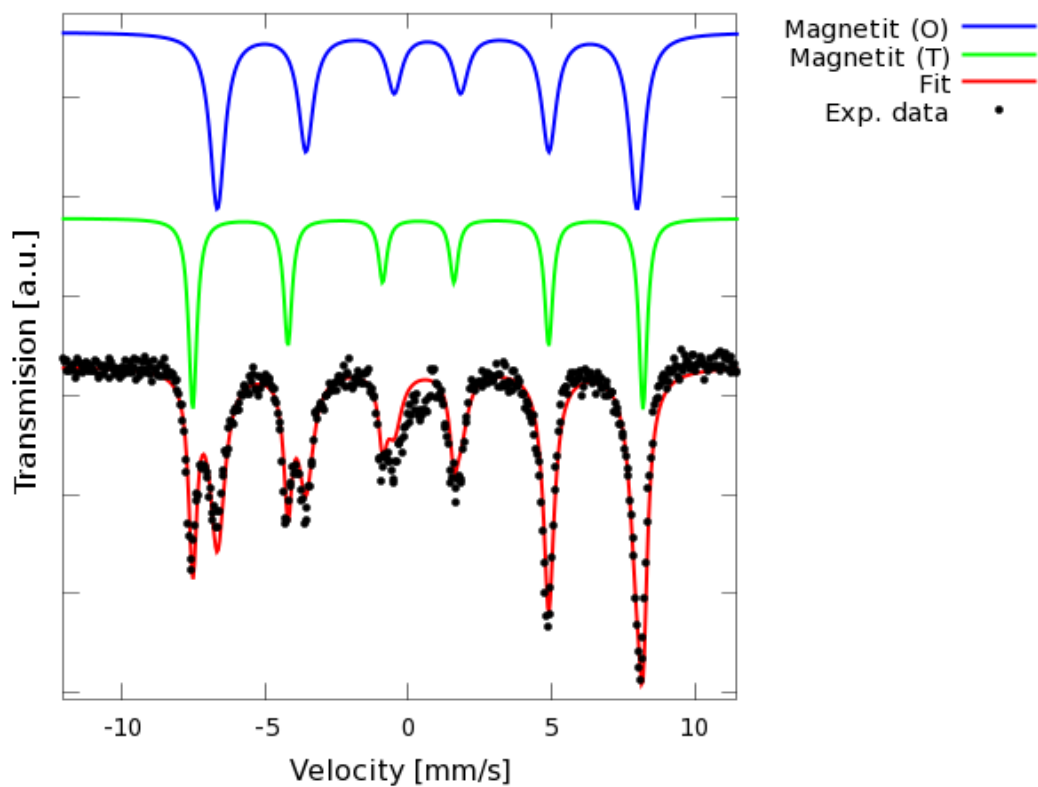
Obrázek 6: Snímky ze SEMu vzorku MW\_1.

Tabulka 6: Kvantifikace XRD záznamu vzorků MW\_1 a MW\_2. Měřeno 3. 11. 2013.

Vzorek	Záhřev	Magnetit/maghemit		
		Zast. [hm. %]	MCL [nm]	<i>a</i> [nm]
MW_1	Mikrovlny	100	35	0,839
MW_2	Vodní lázeň	100	37	0,839



**Obrázek 7:** XRD difraktogram vzorků MW\_1 a MW\_2.



**Obrázek 8:** Mössbauerovské spektrum vzorku MW\_1.

Jak je možné vidět v Tab. 6 vzorek MW\_1 a MW\_2 jsou složeny pouze z magnetitu a maghemitu bez přítomnosti dalších fází, liší se pouze velikostí koherentní domény (MCL). V difrakčních záznamech (obr. 7 a následující) jsou vyznačeny pouze intenzivní píky podle databáze PDF-4, ICSD (verze 1.4.2, 2007-2).

**Tabulka 7:** Hyperjemné parametry, relativní zastoupení, a přiřazení fází komponent Mössbauerových spekter vzorku MW\_1.

Složka	$\delta$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$B_{hf}$ $\pm 0,3$ [T]	RA [%]	Přiřazení
Sextet 1	0,30	-0,01	48,9	37,5	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (T)
Sextet 2	0,62	-0,01	45,5	62,5	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (O)

Jak je vidět v Tab. 7, tak ve vzorku je pouze magnetit, který je nestechiometrický. Tetraedrické pozice jsou ve větším zastoupení, než je tomu u stechiometrického magnetitu.

### 3.1.2 Diskuze

Přímo z pozorování směsi při záhřevu je patrné, že vodní lázeň s předeřtím (asi 10 min) nastavená na teplotu 110 °C není schopna přivést směs k varu, oproti tomu v mikrovlnné peci dochází k varu nejpozději do asi 2 minut. Z XRD je patrné, že u obou metod záhřevu (mikrovlnný a vodní lázeň) směsi došlo k přeměně reaktantů na magnetit a maghemit a nejsou zde zastoupeny hydratované formy. MW\_2 má větší velikost koherentní domény z důvodu nižší teploty směsi při záhřevu oproti vzorku MW\_1. Není ovšem vyloučené, že o něco vyšší hodnoty jsou způsobené pozvolnějším záhřevem v případě vodní lázně. Z fitování Mössbauerovského spektra vzorku MW\_1 je patrná přítomnost pouze magnetitu. Tento magnetit je nestechiometrický s poměrem oktaedrických pozic vůči tetraedrickým 5:3. Stechiometrický magnetit má poměr 2:1.

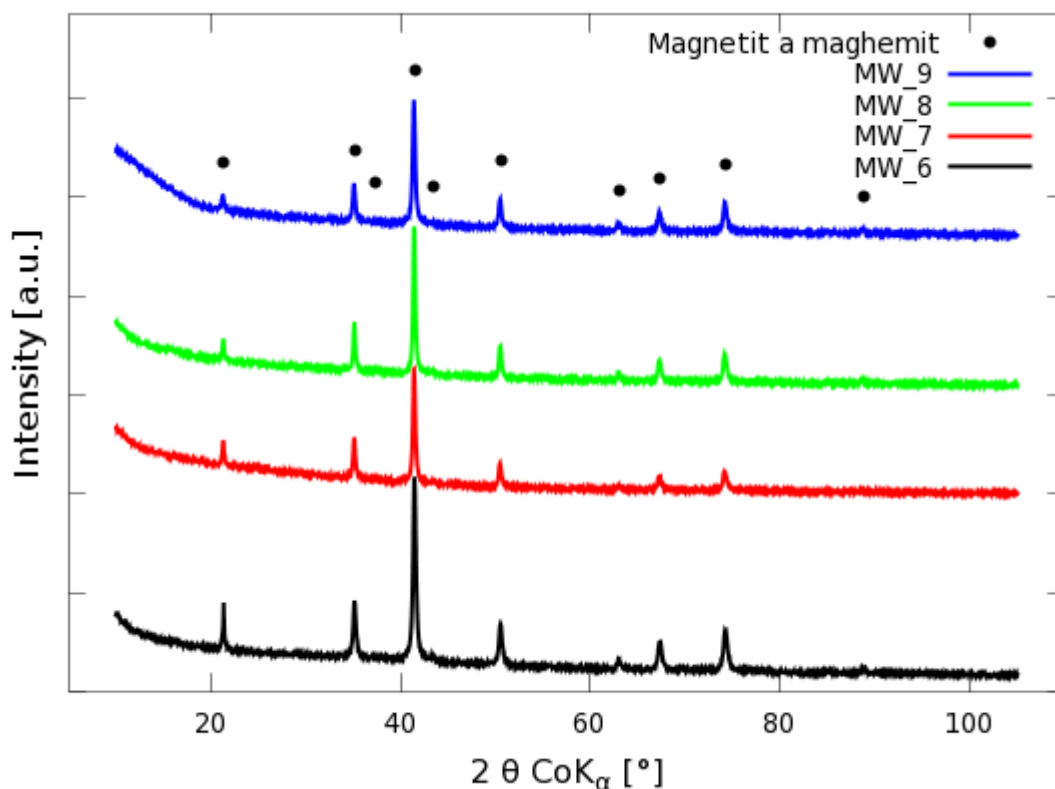
Tato série prokázala, že reakce urychlená záhřevem ve vodní lázni, nám dává podobný výsledek i při mikrovlnném záhřevu. To ukazuje na teplotní efekty mikrovlnného pole, výsledky jsou rozdílné z důvodu jedinečnosti mikrovlnného ohřevu.

Pozorované nanočástice, připravené mikrovlnným záhřevem, mají širokou distribuci velikosti (19 nm až 80 nm), větší objekty jsou nejspíše agregáty nanočástic. Agregáty mohly vzniknout při magnetické separaci produktů, protože nanočástice nemají ochranu před mezičásticovými interakcemi.

## 3.2 Vliv $pH$ (MW\_6 – MW\_9)

### 3.2.1 Prezentování dat

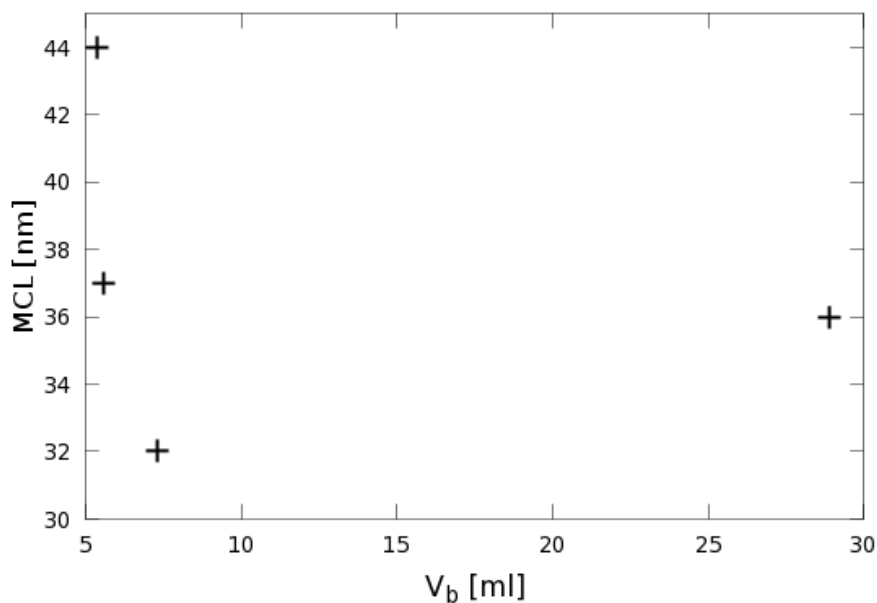
Difrakční záznamy vzorků MW\_6 až MW\_9 (obr. 9) ukazují, že jsou tyto vzorky složeny pouze ze směsi magnetit/maghemit. Z kvantifikace RTG difraktogramů (Tab. 8) je vidět, že velikost koherentní domény (MCL) se u těchto vzorků liší.



Obrázek 9: XRD difraktogram vzorků MW\_6 až MW\_9.

**Tabulka 8:** Vyhodnocení XRD záznamů vzorků MW\_6 až MW\_9. Měřeno 12. 12. 2013.

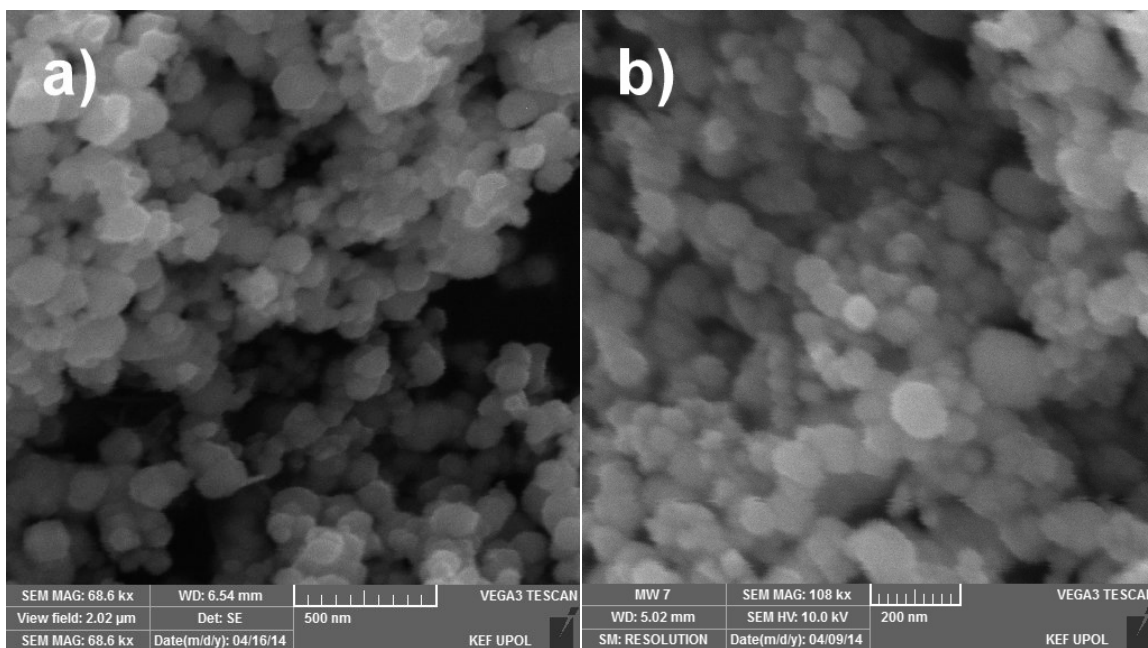
Vzorek	<i>pH</i>	Magnetit/maghemit		
		Zast. [hm. %]	MCL [nm]	<i>a</i> [nm]
MW_8	10,56	100	44	0,840
MW_7	11,08	100	37	0,840
MW_6	11,99	100	32	0,839
MW_9	12,48	100	36	0,839



**Obrázek 10:** Závislost MCL syntetizovaných částic na objemu přidaného hydroxidu draselného ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) během alkalizace výchozího roztoku železnaté soli (mikrovlnný záhřev za konstantního výkonu pece, doby ohřevu a koncentrace prekursoru).

Z obr. 10 je patrné, že závislost velikosti koherentní domény na množství hydroxidu draselného nejsme schopni popsat funkcí, z důvodu nedostatku dat. Z tohoto obrázku je patrné, že závislost MCL na  $V_b$  obsahuje alespoň jednu konvexní část. Z toho plyne, že tato funkce nabývá nejméně jednoho lokálního minima v intervalu od 5,6 ml do 28,9 ml.





**Obrázek 11:** Snímek ze SEMu vzorků: a) MW\_8 a b) MW\_7.

Na snímcích ze SEMu (obr. 11) je vidět přibližně kulovitý tvar nanočástic pro všechny vzorky z této série. Velikost nanočástic a jejich aglomerátů je v intervalu od 45 nm do 110 nm. Menší objekty nebyly pozorovány z důvodu nízkého rozlišení použitého SEMu. Na snímcích jsou i objekty s rozměry od 110 nm do 180 nm. Tyto objekty jsou pozorovány z důvodu nízkého kontrastu, hranice pozorovaných objektů nejsou zřetelné.

### 3.2.2 Diskuze

Z této série vzorků je patrná existence (a interval výskytu) nejmenší velikosti MCL při vhodně nastavené hodnotě  $pH$ . Zároveň je důležité vědět, že nanočástice jsou tvořeny pouze maghemitem a magnetitem pro velký rozsah přidaného množství hydroxidu draselného (5,2 ml až 28,9 ml při  $c = 0,01$  mol/l). Této skutečnosti je pak možné využít v průmyslových aplikacích, kde není mnohdy možné přesně odměřit množství látek. Vliv přidaného množství hydroxidu na MCL je nutné diskutovat podle aplikací.

### 3.3 Vliv dalších důležitých parametrů (MW\_10 – MW\_15)

#### 3.3.1 Prezentování dat

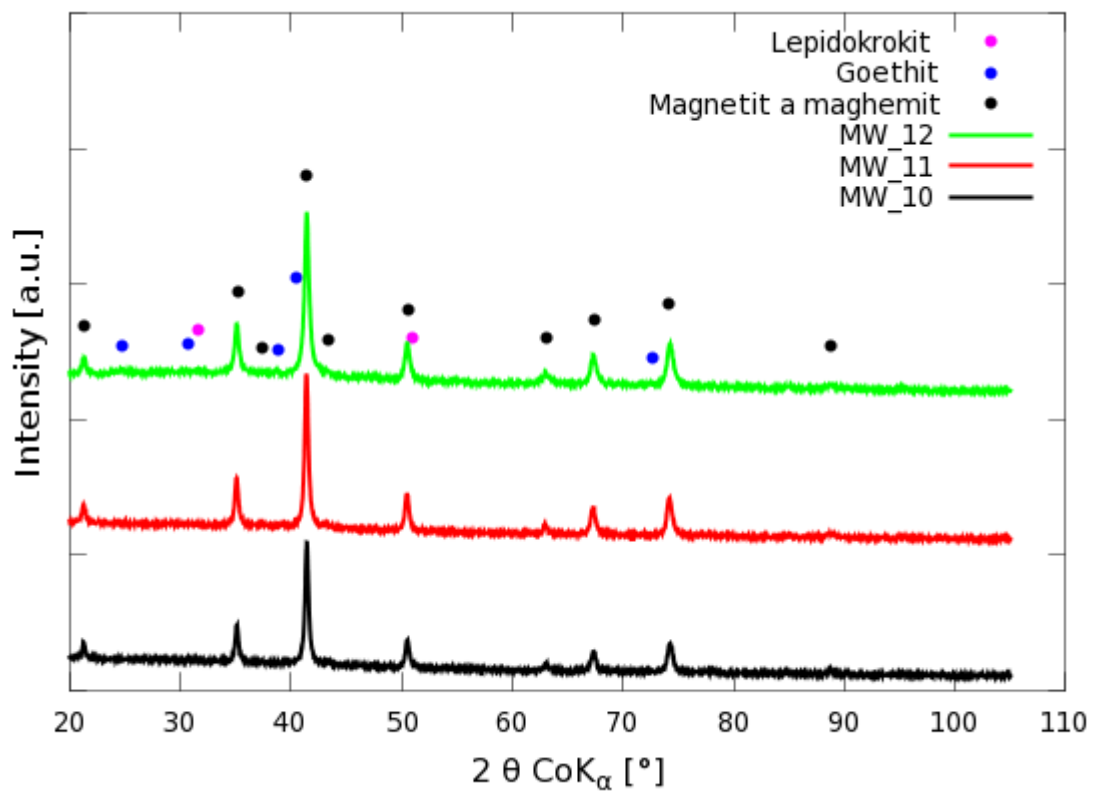
Z této série vzorků byl pouze vzorek MW\_15 v mikrovlnné troubě umístěn v chladicí lázni (směs vody a ledu). Tato lázeň byla každé dvě minuty doplněna ledem a zároveň byla kontrolována teplota směsi. Směsi MW\_10 – MW\_13 po dobu ohřevu prošly varem za méně než jednu minutu. Pro směs MW\_14 platilo, že na konci ohřevu byla její teplota 85 °C a směs MW\_15 byla udržována na teplotě (4 – 7) °C. Parametr, kterým se odlišuje každý vzorek od referenčního vzorku (MW\_10), je uveden v Tab. 9 jako *klíčový parametr*.

Z difraktogramů (obr. 12 a obr. 13) je patrné, že jsou si vzorky podobné, co se týče složení. Kvantifikace (Tab. 9) ukazuje u vzorků MW\_12, MW\_14 a MW\_15 kromě přítomnosti směsi maghemit/magnetit ještě přítomnost goethitu a u MW\_12 a MW\_15 lepidokrokitu.

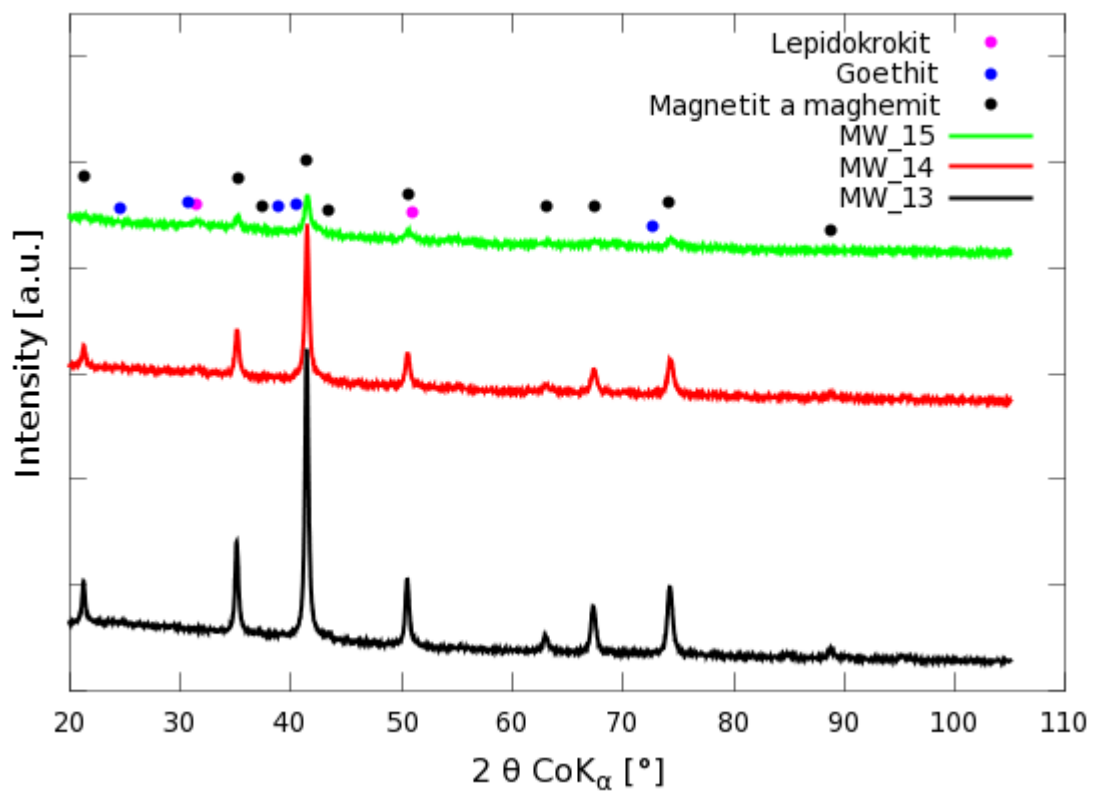
**Tabulka 9:** Vyhodnocení XRD záznamů vzorků MW\_10 až MW\_15, včetně klíčového parametru. Měřeno 22. 5. 2014.

Vzorek	Klíčový parametr	Magnetit/maghemit			Goethit	Lepidokrokit
		Zast. [hm. %]	MCL [nm]	<i>a</i> [nm]	Zast. [hm. %]	Zast. [hm. %]
MW_10	---	100	31	0,839	---	---
MW_11	Stárnutí	100	29	0,839	---	---
MW_12	Technický prekurzor	92	22	0,839	4	4
MW_13	Opakovaný záhřev	100	30	0,839	---	---
MW_14	100 W	91	29	0,838	9	---
MW_15	100 W + led	56	22	0,837	44	---

Na obr. 12 a obr. 13 jsou vyznačeny pouze intenzivní píky. U goethitu nejsou vyznačeny píky (v jednotkách  $2\theta$ ) na pozici 41,46 a 50,7 a u lepidokrokitu 35,03 a 43,15. Tyto píky jsou minoritní oproti blízkým píkům magnetitu/maghemitu. Stejný postup byl uplatněn i pro další difrakční záznamy.



Obrázek 12: XRD difraktogram vzorků MW\_10 až MW\_12.

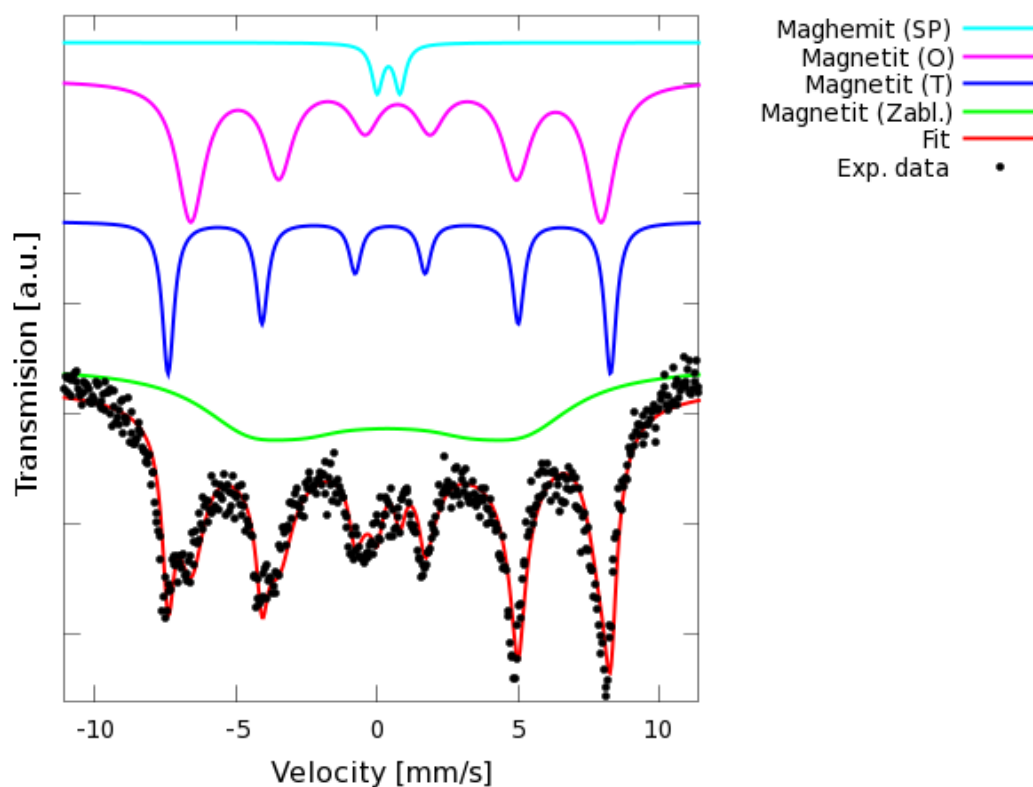


Obrázek 13: XRD difraktogram vzorků MW\_13 až MW\_15.

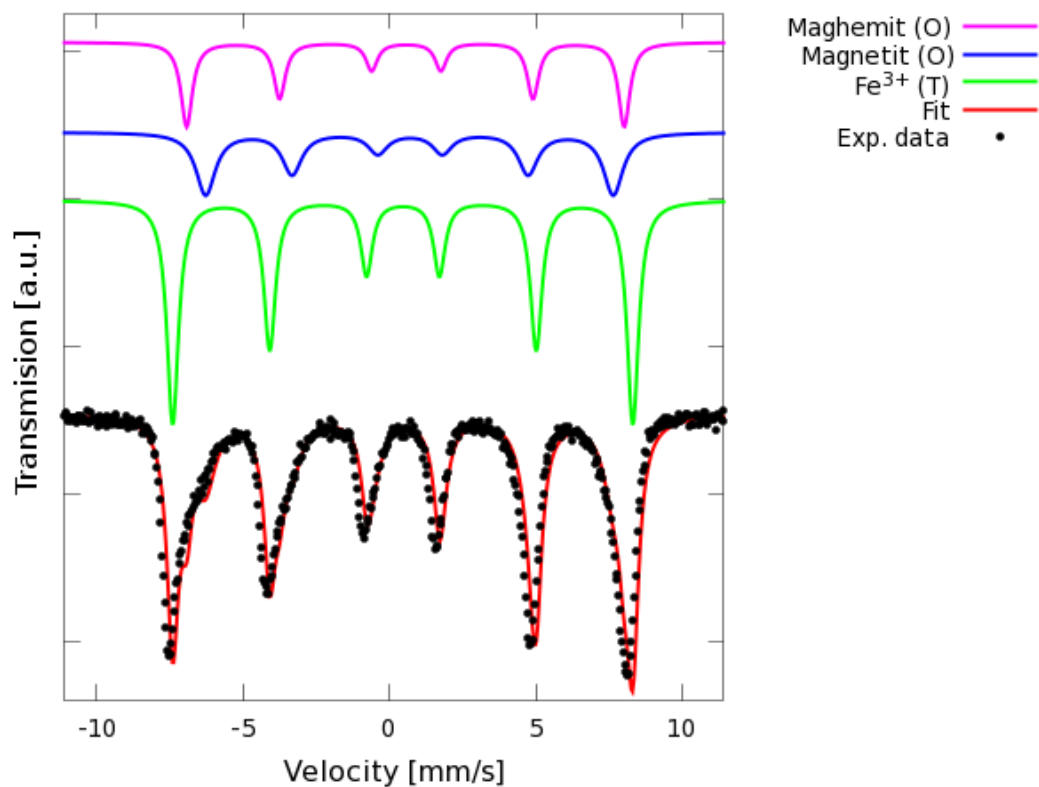
Pomocí Mössbauerovy spektroskopie jsem určil procentuální zastoupení maghemitu, magnetitu a rentgeno-amorfních fází. Měření proběhlo za pokojové teploty s kalibračním vzorkem  $\alpha$ -Fe. Pro přiřazení některých komponent jsem využil práce [23].

**Tabulka 10:** Hyperjenné parametry, relativní zastoupení, a přiřazení fází komponent Mössbauerových spekter vzorků MW\_10 a MW\_11. Zabl. je zablokovaný stav.

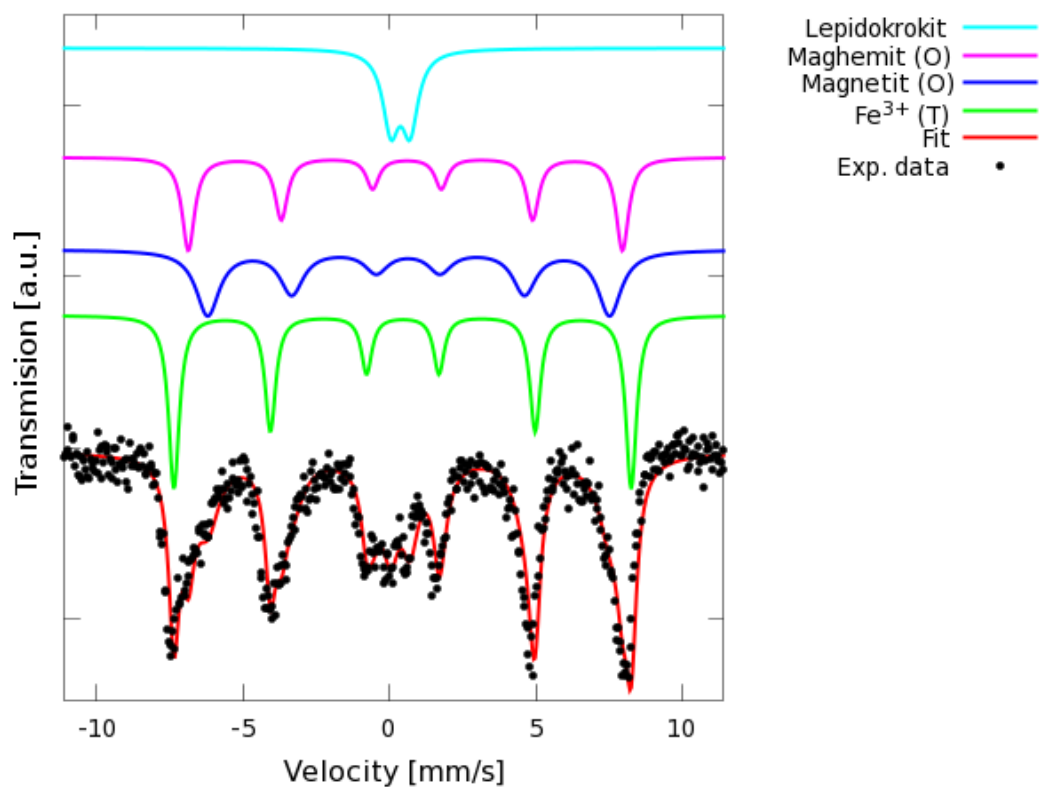
Vzorek	Složka	$\delta$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$B_{hf}$ $\pm 0,3$ [T]	RA [%]	Přiřazení
MW_10	Sextet 1	0,21	0	30,5	43,7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Zabl.)
	Sextet 2	0,31	-0,03	48,7	17,1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (T)
	Sextet 3	0,56	-0,06	45,1	36,7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (O)
	Dublet	0,27	0,81	---	2,5	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SP)
MW_11	Sextet 1	0,32	-0,01	48,7	54,3	Fe <sup>3+</sup> (T)
	Sextet 2	0,56	-0,02	43,2	25,4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (O)
	Sextet 3	0,43	-0,03	46,3	20,3	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (O)



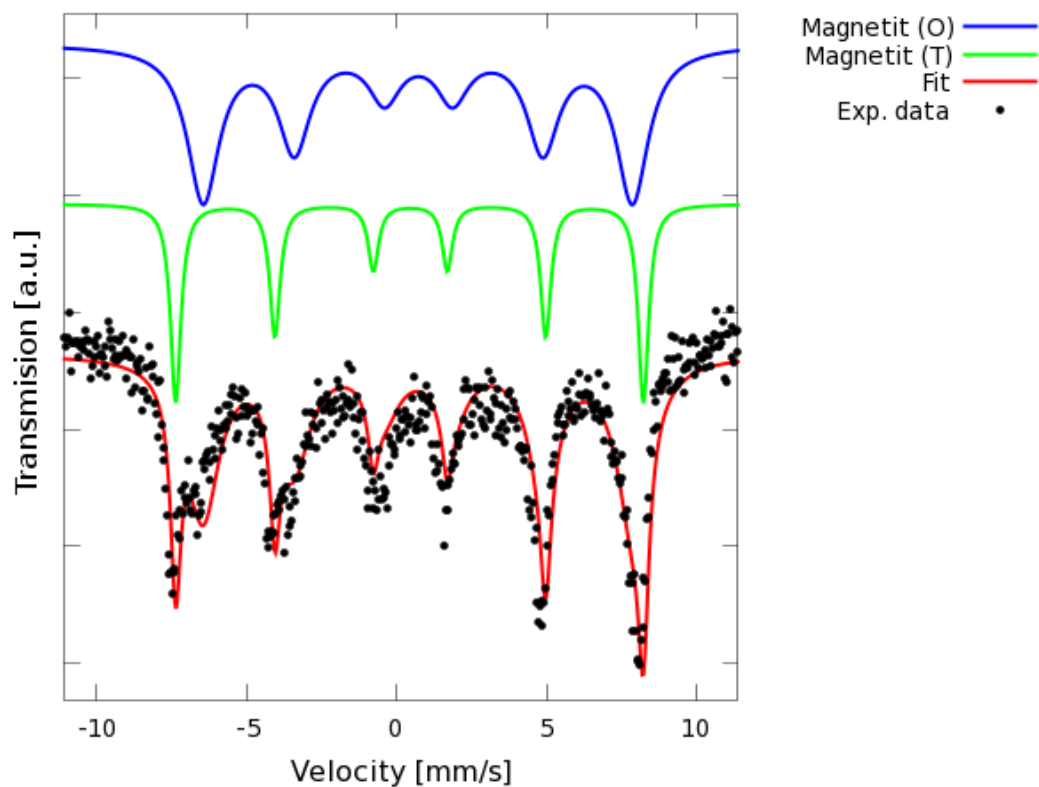
**Obrázek 14:** Mössbauerovské spektrum vzorku MW\_10.



**Obrázek 15:** Mössbauerovské spektrum vzorku MW\_11.



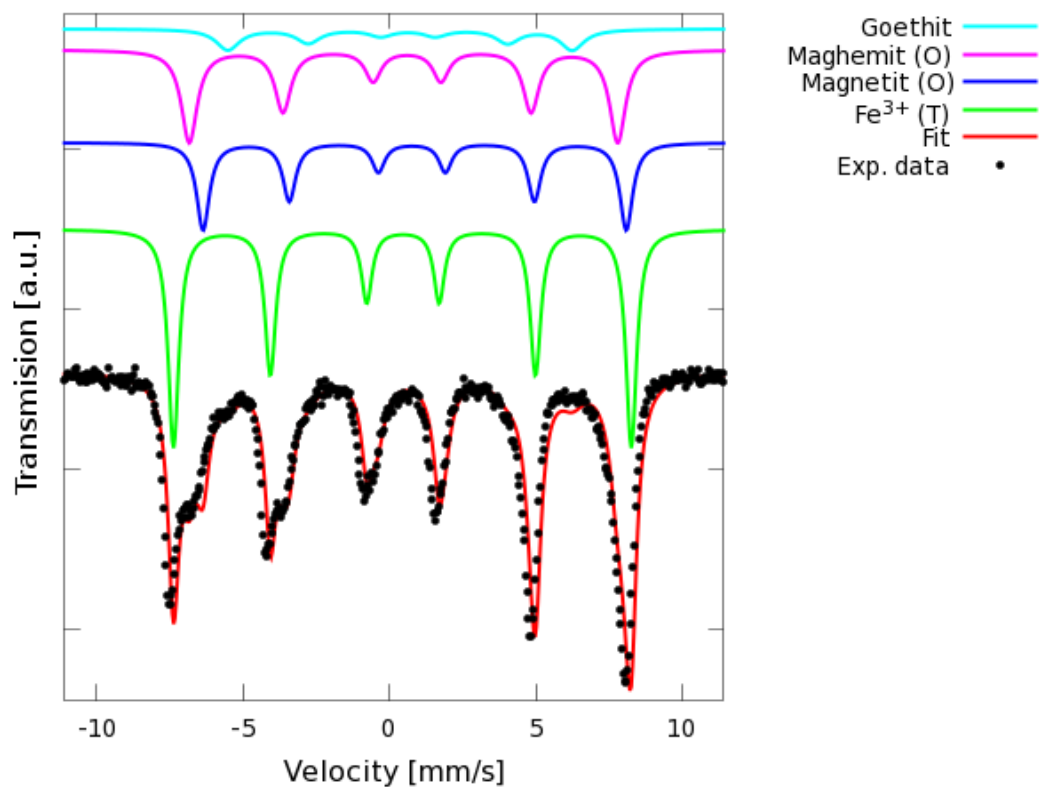
**Obrázek 16:** Mössbauerovské spektrum vzorku MW\_12.



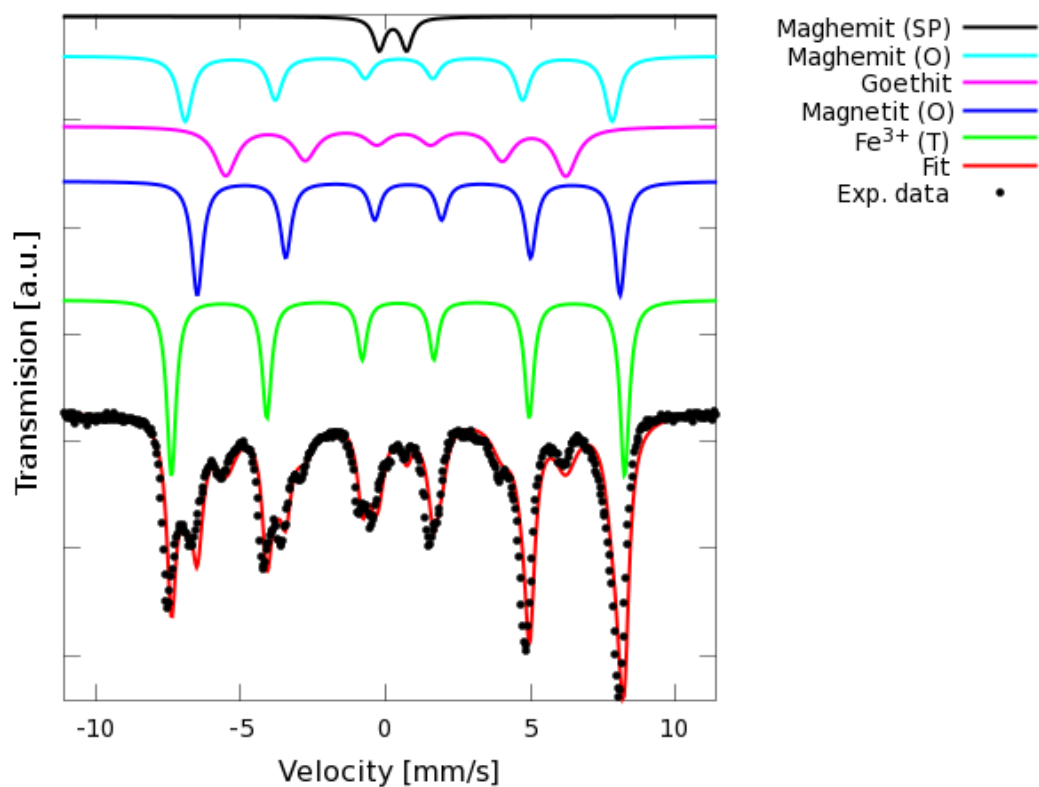
**Obrázek 17:** Mössbauerovské spektrum vzorku MW\_13.

**Tabulka 11:** Hyperjemné parametry, relativní zastoupení, a přiřazení fází komponent Mössbauerových spekter vzorků MW\_12 a MW\_13.

Vzorek	Složka	$\delta$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$B_{hf}$ $\pm 0,3$ [T]	RA [%]	Přiřazení
MW_12	Dublet	0,24	0,65	---	12,0	$\gamma$ -FeOOH
	Sextet 1	0,32	-0,01	48,4	35,8	$Fe^{3+}$ (T)
	Sextet 2	0,51	0,02	42,6	29,5	$Fe_3O_4$ (O)
	Sextet 3	0,44	-0,05	46,0	22,7	$\gamma$ - $Fe_2O_3$ (O)
MW_13	Sextet 1	0,31	-0,03	45,5	29,4	$Fe_3O_4$ (T)
	Sextet 2	0,59	-0,02	44,5	70,6	$Fe_3O_4$ (O)



Obrázek 18: Mössbauerovské spektrum vzorku MW\_14.



Obrázek 19: Mössbauerovské spektrum vzorku MW\_15.

**Tabulka 12:** Hyperjemné parametry, relativní zastoupení, a přiřazení fází komponent Mössbauerových spekter vzorků MW\_14 a MW\_15.

Vzorek	Složka	$\delta$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$B_{hf}$ $\pm 0,3$ [T]	RA [%]	Přiřazení
MW_14	Sextet 1	0,32	-0,02	48,5	43,1	Fe <sup>3+</sup> (T)
	Sextet 2	0,68	0,10	44,8	20,6	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (O)
	Sextet 3	0,41	-0,12	45,4	27,2	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (O)
	Sextet 4	0,36	-0,27	36,5	9,1	$\alpha$ -FeOOH
MW_15	Dublet	0,13	0,95	---	3,6	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SP)
	Sextet 1	0,30	0,00	48,6	32,4	Fe <sup>3+</sup> (T)
	Sextet 2	0,66	0,02	45,3	24,8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (O)
	Sextet 3	0,33	-0,01	45,8	18,2	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (O)
	Sextet 3	0,36	-0,27	36,5	21,0	$\alpha$ -FeOOH

Kvantifikace mössbauerovských spekter se shoduje s kvantifikací difraktogramů s přítomnými fázemi. U některých vzorků se mírně liší zastoupení hydratovaných forem. Krystaly, které jsou menší než je rozlišovací schopnost daného XRD nejsou v záznamu vidět, Mössbauerův spektrometr zaregistruje všechny atomy <sup>57</sup>Fe. Vzorek MW\_10 je navíc tvořen ze 43,1 hm. % magnetitem v zablokovaném stavu.

**Tabulka 13:** Kvantifikace záznamů z Mössbauerova spektrometru vzorků MW\_10 až MW\_15, kde \* označuje nestechiometrickou fázi.

Vzorek	Klíčový parametr	Zastoupení [hm. %] / zastoupení SPIONPs [hm. %]		
		Magnetit	Maghemit	Goethit
MW_10	---	54,3* / ---	--- / 2,6	---
MW_11	Stárnutí	37,7 / ---	62,3* / ---	---
MW_12	Technický prekurzor	43,5 / ---	44,3* / 12,2	---
MW_13	Opakovaný záhřev	100* / ---	---	---
MW_14	100 W	30,0 / ---	59,8* / ---	10,2
MW_15	100 W + led	35,6 / ---	37,6* / 3,6	23,2



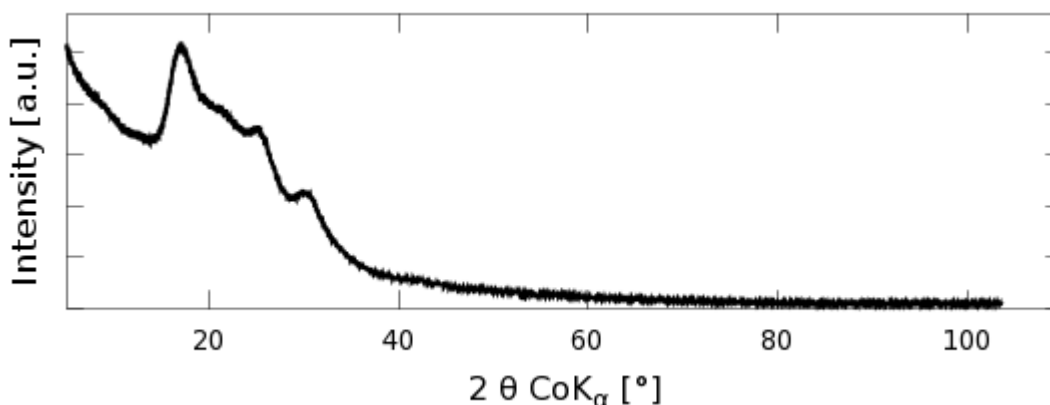
### 3.3.2 Diskuze

Je patrné, že při nízkém výkonu mikrovlnného pole nebo menší čistotě prekursoru (technický) mohou být nanočástice tvořeny i hydratovanými formami oxidu železitého. Vzhledem k vlivu výkonu a chlazení na procentuální zastoupení hydratovaných forem je možné předpokládat, že nejprve vznikají hydratované formy a nakonec dojde k transformaci na maghemit a magnetit. Výhodné je najít takové parametry syntéz, při kterých dojde k úplné přeměně hydratovaných forem oxidu železitého. Hmotnostní procentuální zastoupení získaná pomocí XRD a Mössbauerovy spektroskopie se zpravidla liší. Jednak může být rozdíl dán přítomností tzv. rentgeno-amorfních fází nebo během mössbauerovských měření docházelo k dodatečným transformacím vzorků vzhledem k podmínkám měření (pokojová teplota a doba měření řádově dny).

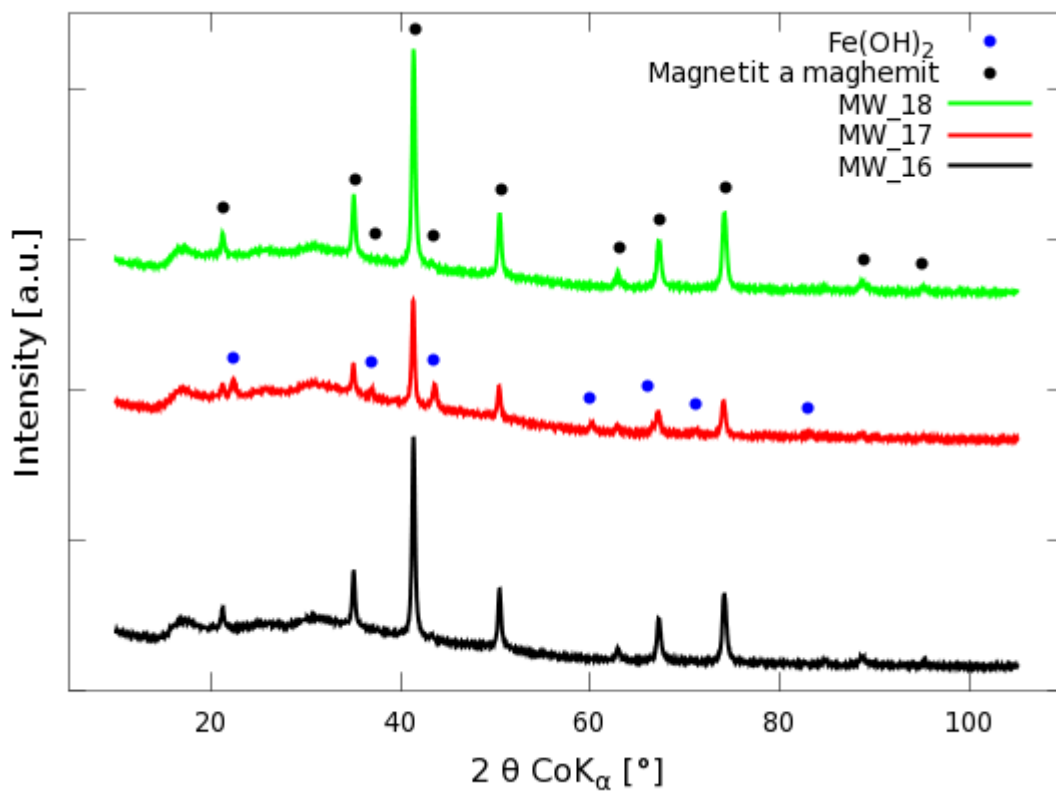
## 3.4 Vliv doby záhřevu a koncentrace prekursoru (MW\_16 – MW\_20)

### 3.4.1 Prezentování dat

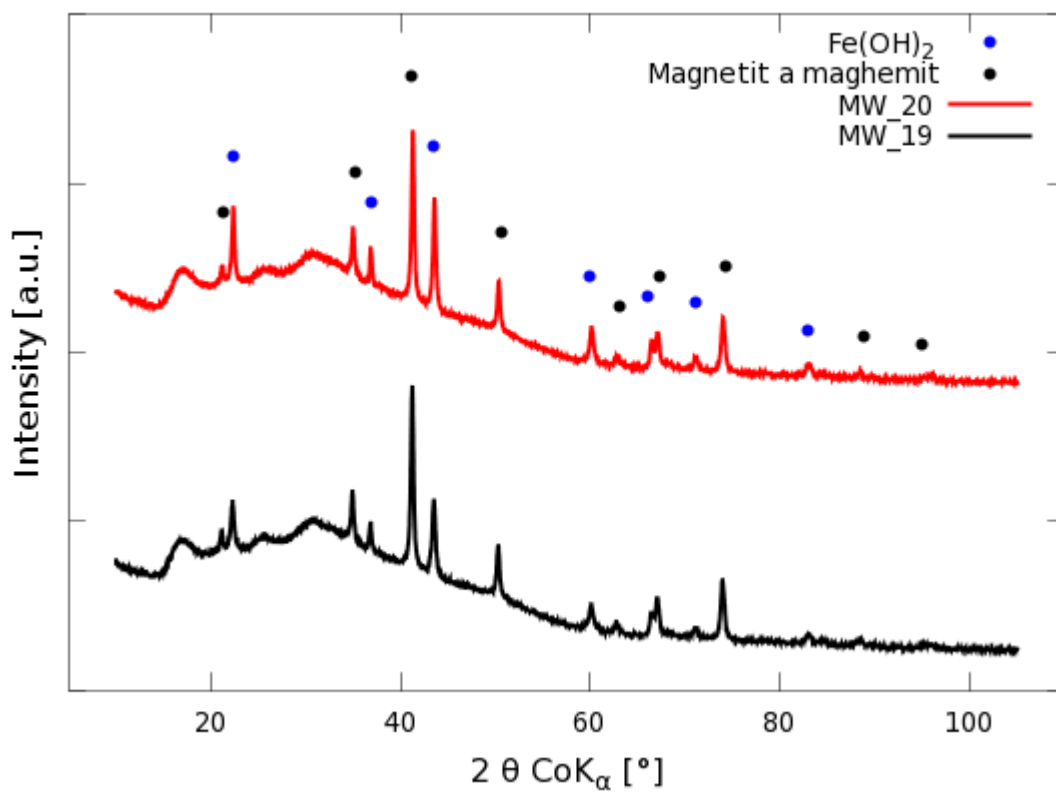
Vzorky MW\_16 až MW\_20 byly měřeny na XRD pod kaptonovou fólií (obr. 21 a obr. 22). Tento způsob přípravy vzorků na měření slouží k zajištění dostatečné intenzity signálu při použití menšího množství vzorku, fólie navíc chrání analyzovaný vzorek před atmosférou. Fólie přispívá píky do spektra, pro kvantifikaci se její spektrum odečte od naměřených hodnot. Na obr. 20 je difraktogram fólie z kaptonu s použitím široké clony (stejná jako pro měření všech vzorků).



**Obrázek 20:** XRD difraktogram fólie z kaptonu (X-ray film polyamide).



**Obrázek 21:** XRD difraktogram vzorků MW\_16 až MW\_18.



**Obrázek 22:** XRD difraktogram vzorků MW\_19 a MW\_20.

Na obr. 21 není vyznačen pík magnetitu/maghemitu na pozici  $2\theta$  rovnu 43,37, protože pík hydroxidu železnatého je jedním z jeho nejintenzivnějších.

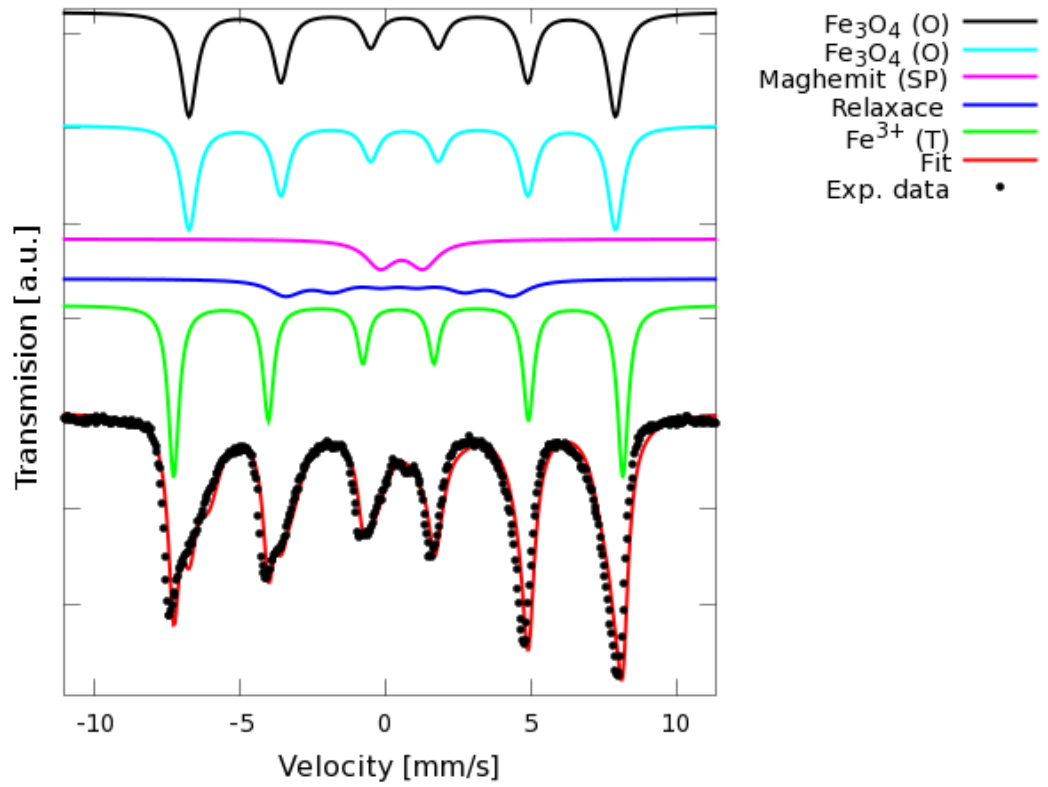
Jak je vidět v Tab. 14, koncentrace prekursoru a doba záhřevu mají velký vliv na produkty syntéz. Především je vidět, že magneticky odseparované nanočástice mají ve své struktuře hydroxid sodný nebo je tento hydroxid adsorbovaný na povrchu nanočástic. Při čtyřminutovém záhřevu nejsou nanočástice tvořeny hydroxidem železnatým ani hydratovanými formami oxidu železitého. S rostoucí koncentrací prekursoru a při zachování  $pH$  směsi, klesá schopnost hydroxidu železnatého transformovat se na oxidy železa.

**Tabulka 14:** Vyhodnocení XRD záznamů vzorků MW\_16 až MW\_20, včetně klíčového parametru. Měřeno 19. 3. 2015.

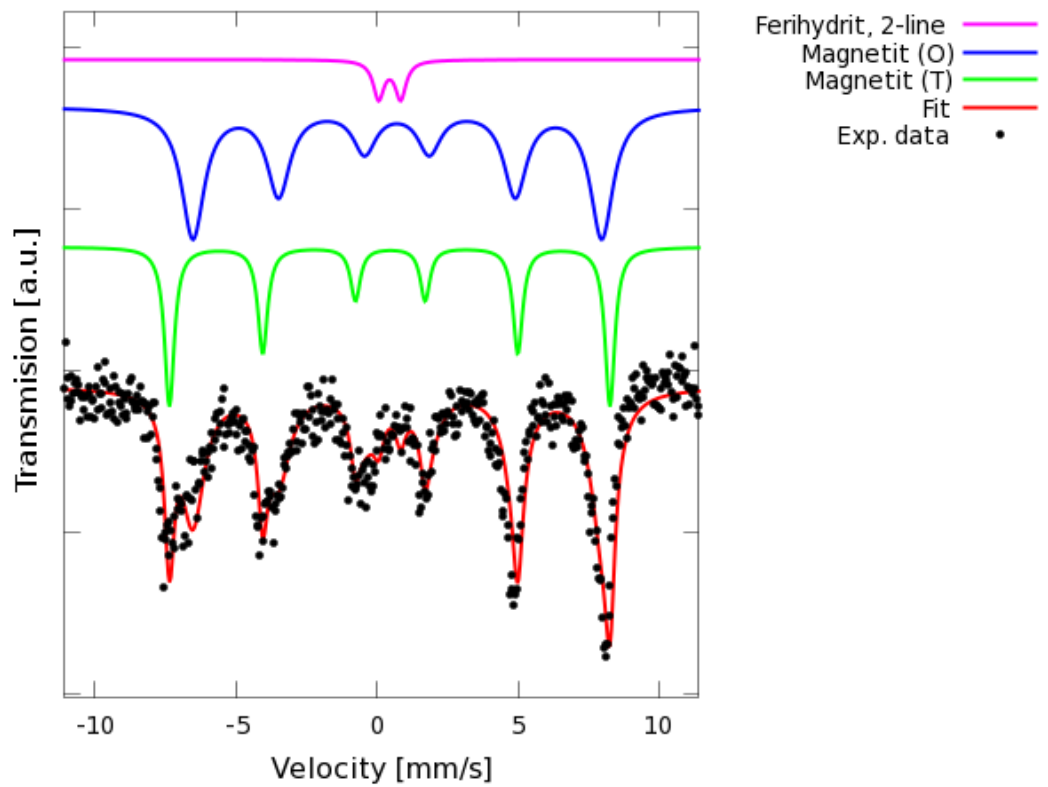
Vzorek	Klíčový parametr	Magnetit/maghemit			Fe(OH) <sub>2</sub>	
		Zast. [hm. %]	MCL [nm]	<i>a</i> [nm]	Zast. [hm. %]	MCL [nm]
MW_16	---	100	32	0,840	---	---
MW_17	Záhřev - 7 min	80	34	0,840	20	30
MW_18	Záhřev - 4 min	100	32	0,840	---	---
MW_19	Navážka - 2 g	70	35	0,841	30	28
MW_20	Navážka - 3 g	60	36	0,840	40	32

**Tabulka 15:** Hyperjemné parametry, relativní zastoupení, a přiřazení fází komponent Mössbauerových spekter vzorků MW\_16 a MW\_17.

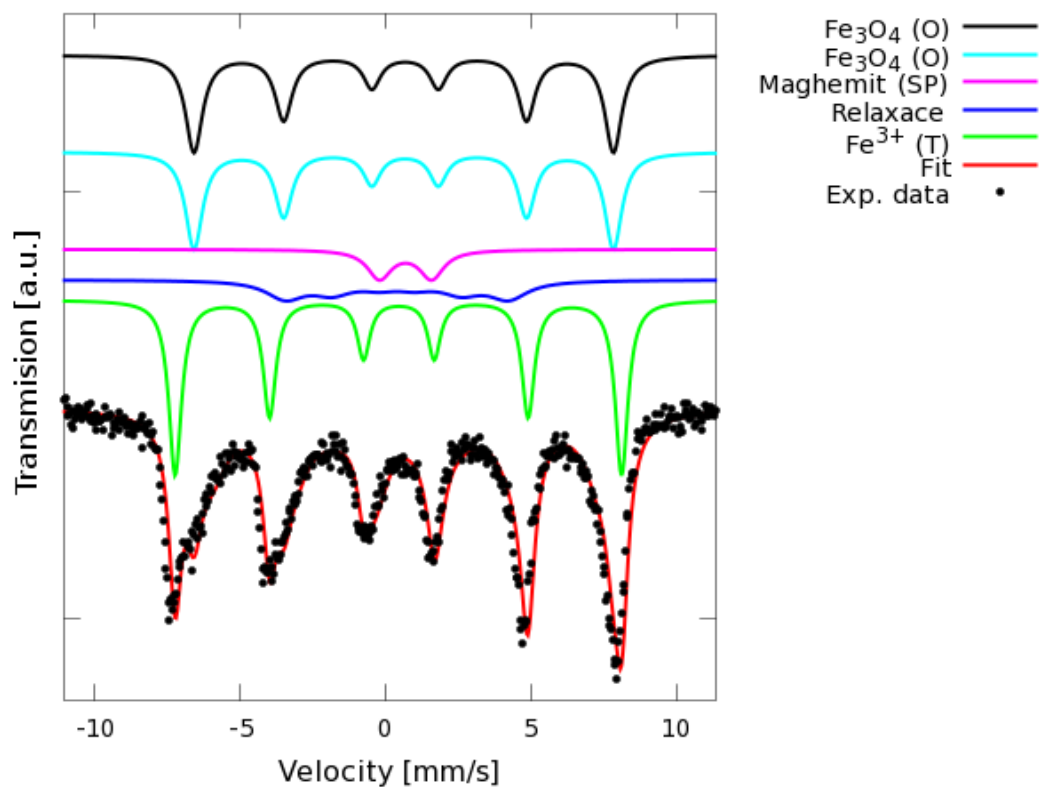
Vzorek	Složka	$\delta$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$B_{hf}$ $\pm 0,3$ [T]	RA [%]	Přiřazení
MW_16	Sextet 1	0,31	0,00	48,0	30,7	Fe <sup>3+</sup> (T)
	Sextet 2	0,32	0,00	24,2	8,6	Relaxace
	Sextet 3	0,49	-0,07	45,6	27,2	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (O)
	Sextet 4	0,60	-0,04	42,2	27,0	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (O)
	Dublet	0,43	1,48	---	6,5	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SP)
MW_17	Sextet 1	0,32	-0,02	48,5	32,6	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (T)
	Sextet 2	0,57	0,02	45,0	63,0	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (O)
	Dublet	0,30	0,78	---	4,4	Ferihydrit, 2-line



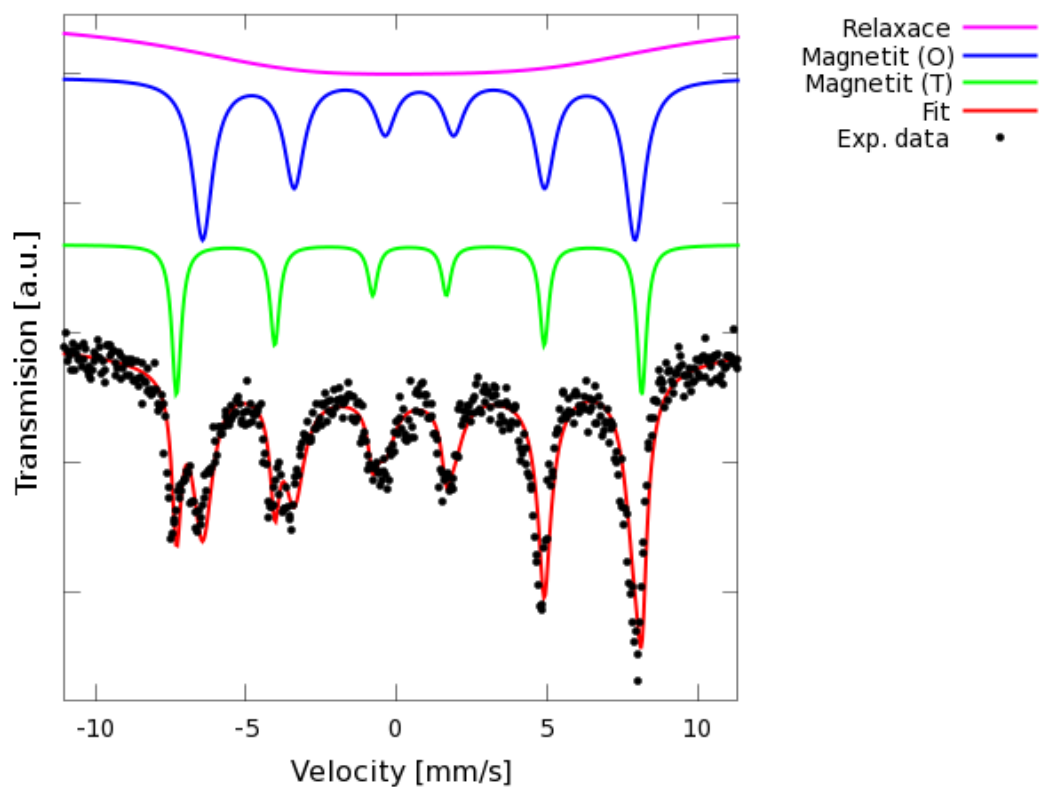
Obrázek 23: Mössbauerovské spektrum vzorku MW\_16.



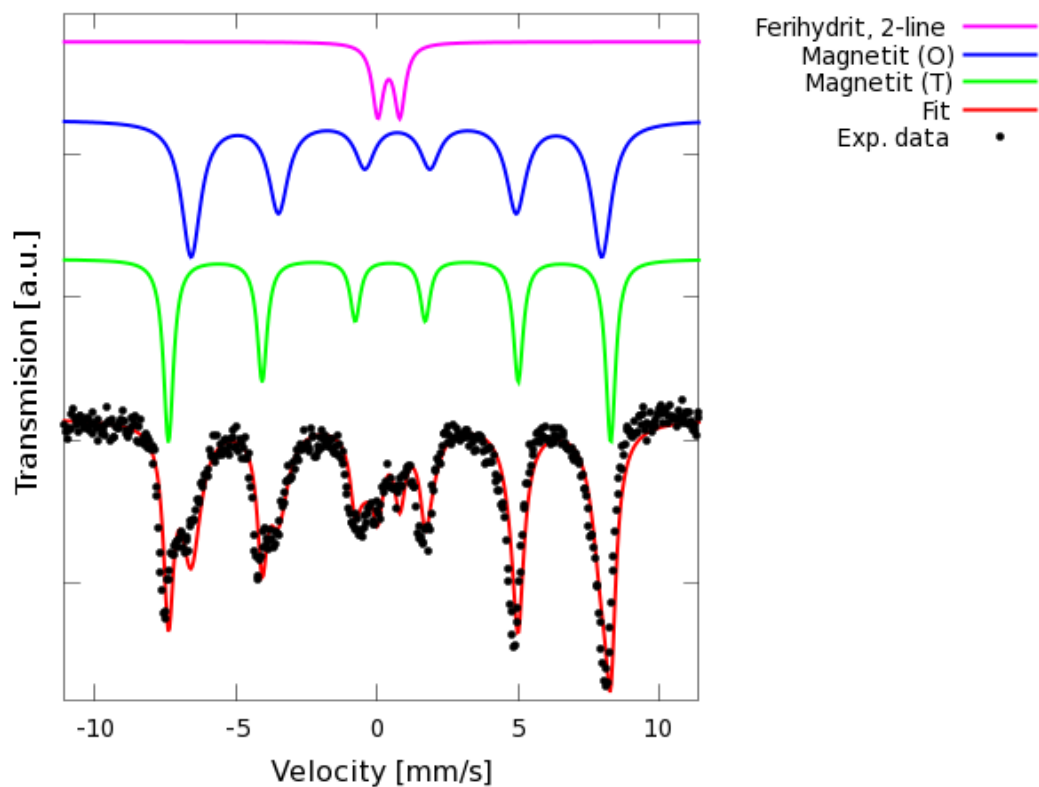
Obrázek 24: Mössbauerovské spektrum vzorku MW\_17.



Obrázek 25: Mössbauerovské spektrum vzorku MW\_18.



Obrázek 26: Mössbauerovské spektrum vzorku MW\_19.



**Obrázek 27:** Mössbauerovské spektrum vzorku MW\_20.

**Tabulka 16:** Hyperjemné parametry, relativní zastoupení, a přiřazení fází komponent Mössbauerových spekter vzorků MW\_18, MW\_19 a MW\_20.

Vzorek	Složka	$\delta$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$B_{\text{hf}}$ $\pm 0,3$ [T]	RA [%]	Přiřazení
MW_18	Sextet 1	0,32	-0,02	47,7	34,9	Fe <sup>3+</sup> (T)
	Sextet 2	0,26	0,01	23,9	10,8	Relaxace
	Sextet 3	0,52	-0,05	44,8	26,1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (O)
	Sextet 4	0,60	-0,07	41,1	22,6	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (O)
	Dublet	0,56	1,79	---	5,5	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SP)
MW_19	Sextet 1	0,29	-0,01	48,1	14,0	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (T)
	Sextet 2	0,62	-0,02	44,7	32,3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (O)
	Sextet 3	0,56	0,26	30,34	53,7	Relaxace
MW_20	Sextet 1	0,31	-0,02	48,6	37,6	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (T)
	Sextet 2	0,56	-0,03	45,2	54,4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (O)
	Dublet	0,27	0,78	---	8,0	Ferihydrit, 2-line

**Tabulka 17:** Kvantifikace záznamů z Mössbauerova spektrometru vzorků MW\_16 až MW\_20, kde \* označuje nestechiometrickou fázi.

Vzorek	Klíčový parametr	Zastoupení [hm. %] / zastoupení SPIONPs [hm. %]		
		Magnetit	Maghemit	Ferihydrit, 2-line
MW_16	---	41,2 / ---	51,9* / 6,9	---
MW_17	Ohřev 7 min	94,6* / ---	---	5,4
MW_18	Ohřev 4 min	33,1 / ---	62,1 / 4,8	---
MW_19	Navážka 2 g	100* / ---	---	---
MW_20	Navážka 3 g	90,2* / ---	---	9,8

### 3.4.2 Diskuze

Podle Tab. 14 je patrné, že nejprve magnetické nanočástice rostou, dále zachycují i prekursor, který je po dostatečné době ohřevu přeměněn. Komplikovanější je vysvětlení vlivu koncentrace prekursoru ve výchozím roztoku. Takové významnější množství nepřeměněného prekursoru je možné vysvětlit nedostatkem kyslíku pro reakce nebo málo efektivním přenosem energie na prekursor. Mikrovlnný ohřev je cílen na vodu a v těchto směsích dochází k selektivnímu ohřevu, tzn. nejprve voda zvýší svoji kinetickou energii (pokud má dostatečný prostor) a předává ji na své okolí postupně. Potřebnou látkou pro tento typ syntéz je molekula kyslíku. Množství této látky je omezené v prostoru pece, stejně jako je omezeno i proudění vzduchu do prostoru pece. U koncentrace 1 % (w/v) není tento efekt pozorovatelný.

U této série měření se u některých vzorků neshodují metody charakterizace z pohledu přítomných fází. Na XRD byly vzorky připraveny pod fólií, která je chrání před vzdušným kyslíkem a doba měření byla 30 min. Vzorky pro Mössbauerovu spektroskopii byly vystaveny vzdušnému kyslíku a doba měření byla v řádech dnů. Všechna měření proběhla za pokojové teploty. Vzorky MW\_16, MW\_18 a MW\_19 musely být přeměřeny z důvodu špatné statistiky mössbauerovských spekter. Z těchto vlastností měření a faktu, že i po necelých 5 hodinách vznikají z hydroxidu železnatého magnetické nanočástice oxidů železa, je možné říct, že v průběhu měření může docházet k transformacím některých fází. Vzorky MW\_16, MW\_18 a MW\_19 mohly vlivem skladování před opakovaným měřením projít fázovými transformacemi na stabilnější fáze, protože nejsou produkty chemicky stabilizované.

### 3.5 Vliv stárnutí vzorků (MW\_10, MW\_12, MW\_14 a MW\_15)

#### 3.5.1 Prezentování dat

Z obr. 28 je patrné, že u některých vzorků došlo k výrazné fázové přeměně při skladování v běžných laboratorních podmínkách, v plastové zkumavce (typ Falcon) a deionizované vodě. Jediná ochrana před slunečním zářením a ze zářivek byla matná plastová nádoba, ve které byly vzorky skladovány. Vzorky nebyly od analyzování protřepávány. Došlo k sedimentaci nanočástic a k vytvoření vrstvy na stěně nádoby. Vzorek MW\_11 obsahoval po syntéze pouze magnetit a maghemit a není pozorovatelný větší vliv stárnutí na fázovém složení. Stejný závěr platí i pro ostatní vzorky z této série, které obsahovaly pouze magnetit a maghemit. Vzorek MW\_15 po syntéze obsahoval velké množství goethitu (44 hm. %). Po téměř roce došlo k vytvoření vrstvy na povrchu nádoby a je patrná přítomnost i jiné fáze než jsou magnetit a maghemit. Stejný závěr platí pro vzorky, které obsahovaly po syntéze hydratované formy oxidu železitého.

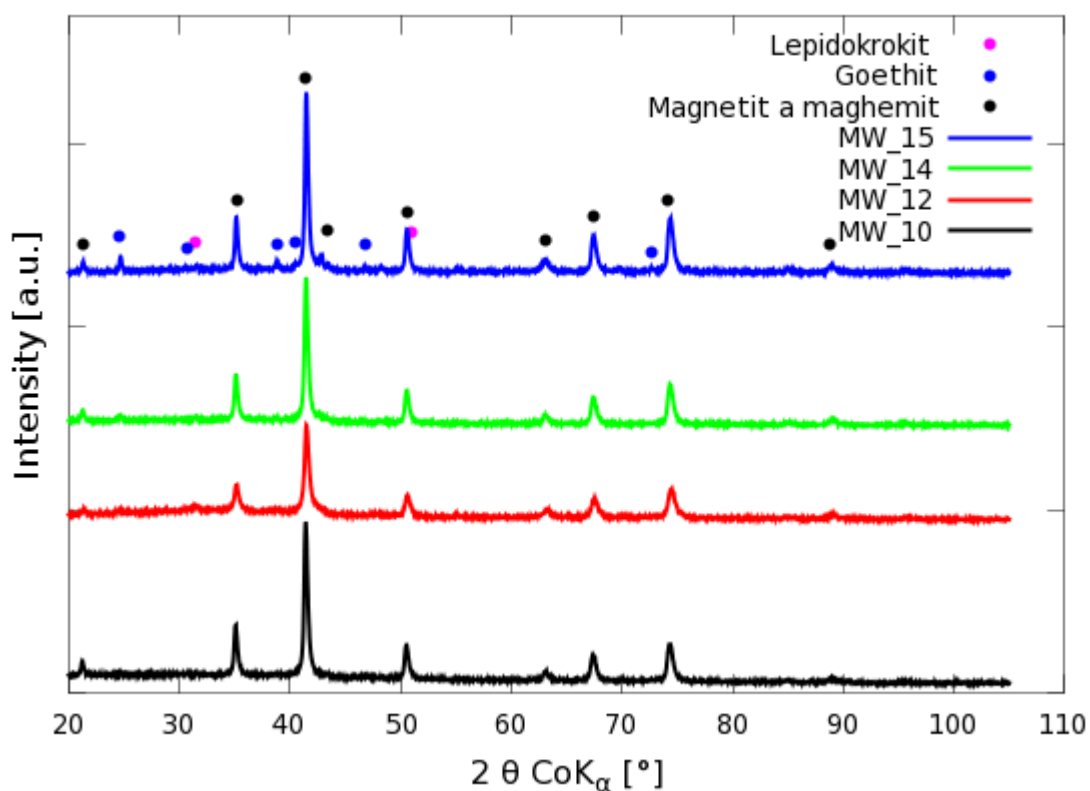


**Obrázek 28:** Vzhled vybraných vzorků MW-15 (vlevo) a MW-11 (vpravo) skladovaných po dobu 11 měsíců při laboratorní teplotě v plastové zkumavce.



Na obr. 29 jsou difrakční záznamy vzorků MW\_10, MW\_12, MW\_14 a MW\_15 po 11 měsících od jejich přípravy. Difraktogramy jednotlivých vzorků mají stejné píky, které se liší intenzitou, to ukazuje na relaxaci těchto systémů na termodynamicky stabilní systém.

V Tab. 18 je porovnání kvantifikací XRD záznamů vybraných vzorků. Z výsledků je patrné, že vzorky, které neobsahovaly (nebo ve velmi malém množství) hydratované formy oxidu železitého, začínají tyto formy vytvářet na úkor magnetitu a maghemitu. Vzorky s vyšším obsahem těchto forem oxidu železitého naopak vykazují jejich přeměnu na magnetit a maghemit.



**Obrázek 29:** XRD difraktogram vzorků MW\_10, MW\_12, MW\_14 a MW\_15. Měřeno 13. 4. 2015.

**Tabulka 18:** Vyhodnocení XRD záznamů vzorků MW\_10, MW\_12, MW\_14 a MW\_15.

Vzorek	Datum měření	Magnetit/maghemit			Goethit		Lepidokrokit	
		Zast. [hm. %]	MCL [nm]	<i>a</i> [nm]	Zast. [hm. %]	MCL [nm]	Zast. [hm. %]	MCL [nm]
MW_10	22. 5. 2014	100	31	0,839	---	---	---	---
	13. 4. 2015	96	29	0,837	3,1	---	0,9	---
MW_12	22. 5. 2014	92	22	0,839	4	---	4	---
	13. 4. 2015	90,1	23	0,837	5	20	4,9	27
MW_14	22. 5. 2014	91	29	0,838	9	---	---	---
	13. 4. 2015	92,7	26	0,837	4,8	47	2,5	36
MW_15	22. 5. 2014	56	22	0,837	44	---	---	---
	13. 4. 2015	83,3	30	0,838	13,5	48	3,2	25

### 3.5.2 Diskuze

Pro tento systém hydratovaných a nehydratovaných forem oxidů železa v destilované vodě je z měření pomocí RTG práškové difrakce patrné, že směřuje k rovnovážnému zastoupení určitých fází. Jediná možnost těchto transformací je přes možný rozpuštěný kyslík v destilované vodě a přes produkty autoprotolýzy vody. Pomocí autoprotolýzy vzniká malá koncentrace  $H^+$  a  $(OH)^-$  iontů, což může způsobovat malou rychlost transformací oxidů železa. Vytvoření tenkých a pevných filmů na stěnách nádob je možné připsat pomalé tvorbě goethitu a neprotřepáním usazeniny v průběhu skladování vzorků.

### 3.6 Shrnutí výsledků a diskuze

Největší vliv na přítomnost meziproduktů v konečném produktu má výkon a doba ohřevu. Zvýšením výkonu a doby ohřevu snížíme zastoupení meziproduktů. Snížením koncentrace železnaté soli ve výchozím roztoku je možné snížit procentuální hmotnostní zastoupení nepřeměněného prekurzoru v konečném produktu. Velikost koherentní domény nejvíce ovlivňuje *pH* směsi. Výsledky z experimentů jsou použitelné především pro optimalizaci mikrovlnných syntéz magnetických nanočástic oxidů železa.

V prvním kroku je potřeba zvolit vhodnou koncentraci prekursoru pro zajištění přeměny co největšího obsahu vysrážených hydroxidů železa na oxidy železa. Nastavení výkonu a času se volí s ohledem na optimální poměr složení hydratovaných a nehydratovaných forem v konečném produktu. Stechiometrii magnetitu ovlivňuje ponechání suspenze vysrážených hydroxidů železa na magnetické míchače po dobu několika hodin, označené jako stárnutí alkalizované směsi (před přidáním 100 ml destilované vody). Jedná se o alternativu k použití vhodného poměru prekursorů s  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Míru přeměny maghemitu na magnetit ovlivňuje doba zahřevu, kdy při dostatečně dlouhém intervalu dochází k úplné přeměně maghemitu na magnetit. Při reakcích v pevné fázi je pozorována redukce oxidu železitého až při teplotách nad 1100 °C. Poslední klíčový parametr je *pH* (případně látkové množství hydroxidu), tento parametr ovlivňuje především velikost koherentní domény jednotlivých fází v konečném produktu. Celý tento postup je potřeba realizovat pro konkrétní experimentální uspořádání a konkrétní prekursor. Chemické složení prekursoru i jeho čistota ovlivňují složení produktů.

Produkty syntéz, skladované v plastové nádobce, destilované vodě a při pokojové teplotě, mají snahu se transformovat na jiné formy oxidů železa. Po necelém roce proběhla analýza vybraných vzorků pomocí XRD. Tyto vzorky obecně obsahovaly magnetit, maghemit a některé i goethit a lepidokrokit. Všechny tyto vzorky po roce vykazovaly přítomnost těchto fází, jejichž relativní hmotnostní zastoupení se blíží podobné hodnotě u všech studovaných vzorků. Vzorky, které původně obsahovaly málo goethitu (méně jak 4 %) a žádný lepidokrokit, obsahují více goethitu a lepidokrokitu na úkor magnetitu a maghemitu. Vzorky s vyšším obsahem goethitu (více jak 9 %), vykazují jejich transformaci na maghemit a magnetit.

### **3.7 Možná využití produktů syntéz s přihlédnutím na jejich vlastnosti**

Z rešerše literatury je patrné, že stávající produkty syntéz je možné dále v mikrovlnné peci upravovat (i v kuchyňské). Mezi možné úpravy patří obalení nanočástic např. polymery (dextran [2]), které lze realizovat ve dvou krocích (nejprve syntéza a potom obalení) nebo *in situ* (obalení během syntézy). Polymery zajišťují sníženou chemickou interakci jádra nanočástice s okolím, obsahují také funkční skupiny pro interakce s dalšími látkami např. i s biomolekulami. Takto vytvořené nanočástice mají uplatnitelnost např. v medicíně, jako ferofluidy nebo v environmentálních technologiích.

Produkty mikrovlnných syntéz je možné použít jako prekurzory pro další metody zpracování, protože se jedná o rychlý a efektivní způsob přípravy oxidů železa bez zbytků prekurzorů a nežádoucích látek. Dalším zpracováním může být například polymorfní transformace v peci. Touto metodou je možné syntetizovat nanočástice nebo nanofilmy hematitu. Syntézy v peci jsou pomalé a zbavení se nežádoucích látek je obtížné. Použití produktů mikrovlnných syntéz může zkrátit celý proces v peci a zvýšit čistotu konečných produktů. Nanofilmy hematitu se využívají k fotokatalýze rozkladu vody na vodík a kyslík.

Magnetické částice oxidů železa připravené za účasti mikrovlnného záření byly použity např. i pro snadnou a rychlou metodu magnetické modifikace původně nemagnetických materiálů [24], imobilizovaných enzymů [25], zesíťovaných práškových enzymů [26], kvasinkových buněk [27] nebo jednobuněčných řas [28].

Z časových důvodů nebyly produkty mikrovlnných syntéz analyzovány pomocí magnetometru SQUID. Tento přístroj je schopný změřit magnetizaci vzorku. Jedná se o jeden z klíčových parametrů pro aplikovatelnost připravených vzorků.

## Závěr

Tato práce demonstruje výhody mikrovlnných syntéz nanočástic i za zjednodušených podmínek, tzn. za použití kuchyňské mikrovlnné trouby bez dalších úprav. Dalšími úpravami je myšleno zásah do konstrukce mikrovlnné trouby pro možnost instalace zpětného chladiče, míchadel, přívodu pracovního plynu a čidel. Z těchto důvodů dochází ke ztrátě objemu směsi, která je přivedena k varu.

Byla nalezena sada podmínek pro syntézu čistého (ale nestechiometrického) magnetitu. Poznatky syntéz mohou sloužit pro optimalizaci mikrovlnných syntéz. Pomocí provedených experimentů byl posouzen vliv  $pH$ , koncentrace prekursoru ve výchozím roztoku, doby záhřevu, opakovaného záhřevu, výkonu mikrovlnného pole, chlazení směsi při záhřevu, stárnutí alkalizované směsi a použití technického prekursoru. Nakonec byl posouzen vliv stárnutí připravených vzorků a průběh přeměn za dobu téměř jednoho roku.

Z výsledků této bakalářské práce plyne i to, že v mikrovlnné peci je možné syntetizovat různé chemické a strukturní modifikace oxidů železa. Při syntézách byl pozorován vznik hydratovaných forem oxidu železitého pomocí XRD a Mössbauerovy spektroskopie. Pozorovány byly i superparamagnetické nanočástice pomocí Mössbauerovy spektroskopie, vždy však byly v menšinovém zastoupení. Z této práce navíc plyne, že je potřeba optimalizovat přípravu a podmínky charakterizace produktů vzniklých pomocí roztokových syntéz MIONPs. Optimální charakterizace vzorků je jedno z omezení této práce. Ukazuje se totiž, že produkty a meziprodukty roztokových syntéz mohou být v práškové podobě na vzduchu méně stabilní, než v deionizované vodě. Nejen proto je další možná cesta pokračujícího výzkumu povrchová modifikace MIONPs v mikrovlnné peci.

Společným problémem všech typů reaktorů a pecí je pokud možno přesná stabilizace parametrů a řízení procesu. Tento problém je další z omezení této práce a přesahuje rámec této práce. Nicméně se jedná o důležitý aspekt mikrovlnných syntéz, z toho plyne, že i v této oblasti se očekává další výzkum. K tomu je možné použít některé způsoby řešení z publikovaných prací, např. [9] nebo [17].

## Seznam použitých zdrojů

- [1] TUČEK, J.. *Nanometrické polymorfy oxidu železitého, jejich magnetické vlastnosti a aplikační potenciál*. Olomouc, 2012. Habilitační práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky.
- [2] OSBORNE, E. A., ATKINS, T. M., GILBERT, D. A., KAUZLARICH, S. M., LIU, K., LOUIE, A. Y. Rapid microwave-assisted synthesis of dextran-coated iron oxide nanoparticles for magnetic resonance imaging. *Nanotechnology* [online]. 2012, vol. 23, issue 21 [cit. 2015-02-23]. DOI: 10.1088/0957-4484/23/21/215602.
- [3] PASCU, O., CARENZA, E., GICH, M., ESTRADÉ, S., PEIRÓ, F., HERRANZ, G., ROIG, A. Surface Reactivity of Iron Oxide Nanoparticles by Microwave-Assisted Synthesis; Comparison with the Thermal Decomposition Route. *J. Phys. Chem. C* [online]. 2012, vol. 116, issue 28, s. 15108-15116 [cit. 2015-02-23]. DOI: 10.1021/jp303204d.
- [4] HU, L., PERCHERON, A., CHAUMONT, D., BRACHAIS, C.-H. Microwave-assisted one-step hydrothermal synthesis of pure iron oxide nanoparticles: magnetite, maghemite and hematite. *J. of Sol-Gel Sci. Technol.* [online]. 2011, vol. 60, issue 2, s. 198-205 [cit. 2015-02-23]. DOI: 10.1007/s10971-011-2579-4.
- [5] MILOSEVIC, I., JOUNI, H., DAVID, C., WARMONT, F., BONNIN, D., MOTTE, L. Facile Microwave Process in Water for the Fabrication of Magnetic Nanorods. *J. of Phys. Chem. C* [online]. 2011, vol. 115, issue 39, s. 18999-19004 [cit. 2015-02-23]. DOI: 10.1021/jp205334v.
- [6] ZHENG, B., ZHANG, M., XIAO, D., JIN, Y., CHOI, M. M. F. Fast microwave synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag magnetic nanoparticles using Fe<sup>2+</sup> as precursor. *Inorg. Mater.* [online]. 2010, vol. 46, issue 10, s. 1106-1111 [cit. 2015-02-23]. DOI: 10.1134/s0020168510100146.
- [7] HONG, R.Y., PAN, T. T., LI, H. Z. Microwave synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles used as a precursor of nanocomposites and ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2006, vol. 303, issue 1, s. 60-68 [cit. 2015-02-23]. DOI: 10.1016/j.jmmm.2005.10.230.
- [8] XIAO, W., GU, H., LI, D., CHEN, D., DENG, X., JIAO, Z., LIN, J. Microwave-assisted synthesis of magnetite nanoparticles for MR blood pool contrastagents. *J. Magn. Magn. Mater.* [online]. 2012, vol. 324, issue 4, s. 488-494 [cit. 2015-02-23]. DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.08.029.

- [9] HÁJEK, M. *Mikrovlny v akci* [online]. Praha: Ústav chemických procesů AV ČR [cit. 2014-10-20]. Dostupné z:  
<http://golem.fjfi.cvut.cz/wiki/Diagnostics/Basic/Interferometry/instructions/Mikrovlny%20v%20akci.pdf>
- [10] POLSHETTIWAR, V., VARMA, R. S. *Aqueous Microwave Assisted Chemistry: Synthesis and Catalysis* [online]. RCS, 20. 5. 2010 [cit. 2014-10-05]. ISBN 978-1-84973-099-0.
- [11] LAURENT, S., FORGE, D., PORT, M., ROCH, A., ROBIC, C., ELST, L. V., MULLER, R. N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem. Rev.* [online]. 2008, vol. 108, issue 6, s. 2064-2110 [cit. 2015-05-05]. DOI: 10.1021/cr068445e.
- [12] SHIMANOVSKII, N. L. Targeted transport of drugs by iron oxide nanoparticles. *Russ. J. G. Chem.* [online]. 2014, vol. 84, issue 2, s. 391-406 [cit. 2015-05-07]. DOI: 10.1134/s1070363214020418.
- [13] ZBOŘIL, R. *Nanočástice oxidů železa připravené reakcí v pevné fázi: mechanismus tvorby, vlastnosti, aplikace*. Olomouc, 2005. Habilitační práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální chemie.
- [14] BAGGIO SAITOVICH, E., RECHENBERT, H., SCORZELLI, R. B. *Proceedings of the Icame '97 Conference: In Memoriam of Professor Jacques Danon (Rio de Janeiro, Brazil, September 14-20, 1997)*. Amsterdam: J. C. Baltzer AG. Science Publishers, 1997. ISBN 1402008821.
- [15] CORNELL, R., SCHWERTMANN, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. 2nd, completely rev. and extended ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, xxxix, 664 s. ISBN 3527302743.
- [16] HASANY, S. F., AHMED, I., RAJAN, J., REHMAN, A. Systematic Review of the Preparation Techniques of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles. *Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2012, vol. 2, issue 6, s. 148-158 [cit. 2015-02-23]. DOI: 10.5923/j.nn.20120206.01.
- [17] HONG, R.Y., LI, J. H., LI, H. Z., DING, J., ZHENG, Y., WEI, D.G. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles without inert gas protection used as precursors of magnetic fluids. *J. Magn. Magn. Mater.* [online]. 2008, vol. 320, issue 9, s. 1605-1614 [cit. 2015-02-23]. DOI: 10.1016/j.jmmm.2008.01.015.

- [18] VŮJTEK, M., KUBÍNEK, R., MAŠLÁŇ, M. *Nanoskopie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN 978-80-244-3102-4.
- [19] Nabídka produktů [online]. RCPTM [cit. 2015-04-16]. Dostupné z: <http://www.rcptm.com/cs/produkty-asluzby/nabidka-produktu/mossbauer-spectrometers/>
- [20] Nabídka fázové a strukturní analýzy pomocí RTG práškové difrakce [online]. RCPTM [cit. 2015-04-16]. Dostupné z: <http://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2011/02/Katalog-technik-XRD.pdf>
- [21] Nabídka využití skenovací elektronové mikroskopie [online]. RCPTM [cit. 2015-04-16]. Dostupné z: <http://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2011/03/katalog-SEM.pdf>
- [22] Skenovací elektronový mikroskop VEGA3 [online]. Univerzita Palackého v Olomouci [cit. 2015-04-16]. Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/projekty-granty/skenovaci-elektronovy-mikroskop-vega3>
- [23] Petr, M. *Laserem indukované přeměny nanočástic  $Fe^0 - Fe_2O_3$* . Olomouc, 2013. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky.
- [24] SAFARIK, I., SAFARIKOVA, M. One-step magnetic modification of non-magnetic solid materials. *Int. J. Mater. Res.* [online]. 2014, vol. 105, issue 1, s. 104-107 [cit. 2015-05-17]. DOI: 10.3139/146.111009.
- [25] POSPISKOVA, K., SAFARIK, I. Low-temperature magnetic modification of sensitive biological materials. *Mater. Lett.* [online]. 2015, vol. 142, s. 184-188 [cit. 2015-05-17]. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.11.163.
- [26] POSPISKOVA, K., SAFARIK, I. Magnetically responsive enzyme powders. *J. Magn. Magn. Mater.* [online]. 2015, vol. 380, s. 197-200 [cit. 2015-05-17]. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.10.037.
- [27] POSPISKOVA, K., PROCHAZKOVA, G., SAFARIK, I. One-step magnetic modification of yeast cells by microwave-synthesized iron oxide microparticles. *Lett. Appl. Microbiol.* [online]. 2013, vol. 56, issue 6, s. 456-461 [cit. 2015-05-17]. DOI: 10.1111/lam.12069.
- [28] PROCHAZKOVA, G., SAFARIK, I., BRANYIK, T. Harvesting microalgae with microwave synthesized magnetic microparticles. *Bioresource Technology* [online]. 2013, vol. 130, s. 472-477 [cit. 2015-05-17]. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.12.060.



## Seznam použitých symbolů a zkratek

SEM	skenovací elektronová mikroskopie
XRD	rentgenová prášková difrakce
$n$	látkové množství
SPIONPs	superparamagnetické nanočástice oxidů železa
MIONPs	magnetické nanočástice oxidů železa
PVA	polyvinylalkohol
PEG	polyethylenglykol
$\delta$	izomerní posun vztažen k $\alpha$ -Fe
$\Delta E_Q$	kvadrupólové štěpení
$B_{\text{hf}}$	hyperjemné magnetické pole
RA	relativní spektrální plocha subspektra
SP	superparamagnetické
T	tetraedrická pozice v krystalu
O	oktaedrická pozice v krystalu
o	vakance
$V_b$	objem hydroxidu
$c$	koncentrace
$V$	objem
$m$	hmotnost
$M$	molární hmotnost
$N$	počet atomů
$N_A$	Avogadrova konstanta
MCL	velikost koherentní domény
$a$	mřížkový parametr

# Příloha 1

EDS spektra včetně snímků vyhodnocené oblasti vzorku MW\_1

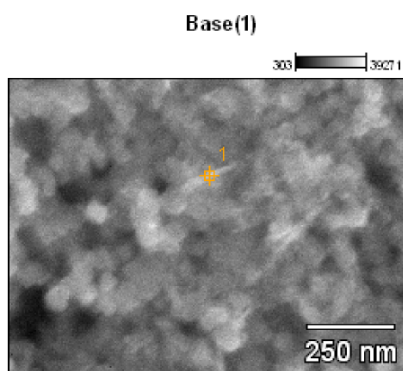


Image Name: Base (1)

Accelerating Voltage: 15.0 kV

Full scale counts: 3611

Base(1)\_pt1

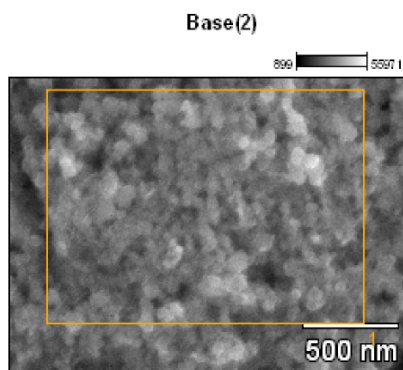
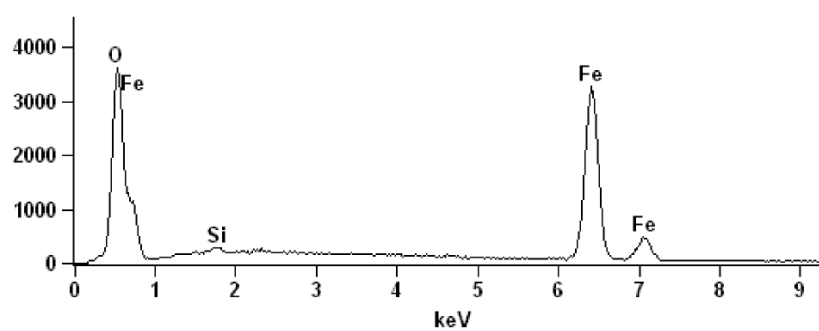


Image Name: Base (2)

Accelerating Voltage: 15.0 kV

Full scale counts: 3870

Base(2)\_pt1

