

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky



## **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Teplotně indukované strukturní změny  
v systému magnetit - maghemit**

Autor:

Bc. Josef Kašík

Vedoucí diplomové práce:

Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Studijní obor:

Nanotechnologie

Forma studia:

prezenční

## Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Bc. Josef Kašlík
Název práce:	Teplotně indukované strukturní změny v systému magnetit – maghemit
Typ práce:	magisterská
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce:	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2011
Počet stran:	71
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český

### Abstrakt:

Předložená práce se zabývá možnostmi rozlišení magnetitu a maghemitu pomocí rentgenové práškové difrakce. Jako vhodný způsob rozlišení fází, které nejsou výrazně nanokrystalické, je prezentováno porovnání velikosti mřížkového parametru s publikovanými údaji. Pro výrazně nanokrystalické fáze je prezentována nová metodika vysokoteplotních *in-situ* experimentů. *In-situ* monitorování termicky indukovaných oxidačních a redukčních přechodů magnetitu, respektive maghemitu v rentgenovém práškovém difraktometru dále poskytlo informace o podmínkách možné přípravy nestechiometrických magnetitů. Připravené nestechiometrické magnetity vykazovaly shodné trendy ve změně strukturních (z rentgenové práškové difrakce) a magnetických vlastností (z Mössbauerovy spektroskopie a magnetických měření) odpovídající trendu změny stechiometrie. Prezentovány jsou také podmínky přípravy nanokrystalického magnetitu termicky indukovanou reakcí v pevné fázi. Vlivem nestability částic ovšem nebylo možné zamezit částečné oxidaci těchto částic ani při skladování a charakterizaci v podmínkách eliminovaného přístupu kyslíku ( $O_2 < 25$  ppm). Experimentálně byla potvrzena také možnost reverzibility strukturních transformací mezi magnetitem a maghemitem se zachováním uspořádání vakancí v maghemitu.

Klíčová slova: magnetit, maghemit, stechiometrie, RTG prášková difrakce, Mössbauerova spektroskopie, SQUID

## Bibliographical identification

Author's first name and surname:	Bc. Josef Kašlík
Title:	Thermally induced structural changes in magnetite – maghemite system
Type of thesis:	master
Department:	Department of Experimental Physics
Supervisor:	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Year of presentation:	2011
Number of pages:	71
Number of appendices:	0
Language:	Czech

### Abstract:

Presented work is concerned with possibilities of magnetite and maghemite identification using X-Ray powder diffraction. Useful way to distinguish well crystalline magnetite and maghemite is to compare the unit cell parameters with published data. The new methodology of high-temperature *in-situ* experiments for identification of nanocrystalline phases is presented, too. The conditions of synthesis of nonstoichiometric magnetites were derived from *in-situ* monitoring of thermally induced oxidative and reductive transformation of magnetite and maghemite, respectively, in X-Ray powder diffractometer. The synthesized nonstoichiometric magnetites showed the same trends in development of structural (from X-Ray powder diffraction) and magnetic properties (from Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements) consistent with stoichiometry trend changes. The conditions of thermally induced solid state synthesis of nanocrystalline magnetite are presented, too. There was no chance to fully eliminate particle oxidation during storage and characterization even if the sample was kept in nearly oxygen-free conditions ( $O_2 < 25$  ppm), because of instability of magnetite nanoparticles. Possibility of reversible transformation in magnetite – maghemite system with maintaining the vacancy ordering was experimentally confirmed, too.

Keywords: magnetite, maghemite, stoichiometry, X-Ray powder diffraction, Mössbauer spectroscopy, SQUID

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou prací vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Jana Filipa, Ph.D., a že jsem použil výhradně zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Olomouci.....

.....

podpis

## **Poděkování**

Děkuji vedoucímu práce, Mgr. Janu Filipovi, Ph.D., za ochotu, cenné rady, odborné diskuze a podnětné připomínky v průběhu vzniku této práce. Děkuji Mgr. Jiřímu Tučkovi, Ph.D. za ochotnou pomoc při fitování a interpretaci Mössbauerovských spekter a další podnětné rady a připomínky týkající se prezentované problematiky. Děkuji také Mgr. Evě Kovářové za pomoc poskytnutou při přípravě vzorků a měření RTG práškové difrakce, Janě Ševčíkové a RNDr. Jiřímu Pechouškovi, Ph.D. za změření Mössbauerovských spekter, Mgr. Janu Čudovi za pomoc při přípravě vzorků a změření SQUIDu a Mgr. Kláře Šafářové, Ph.D. za pořízení snímků pomocí SEM a TEM. Děkuji také celému pracovnímu kolektivu Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů za ochotně poskytnutou spolupráci a příjemné pracovní podmínky.

# Obsah

Obsah .....	6
Úvod.....	8
1 Teoretická část .....	10
1.1 Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) .....	10
1.1.1 Strukturní charakterizace .....	10
1.1.2 Magnetické vlastnosti.....	12
1.2 Vlastnosti a příprava nestechiometrického magnetitu .....	14
1.2.1 Transformační procesy v systému magnetit - maghemit .....	14
1.2.2 Stechiometrie a možnosti její charakterizace .....	18
2 Experimentální část.....	21
2.1 Metodika a měřicí zařízení.....	21
2.1.1 RTG prášková difrakce .....	21
2.1.2 Mössbauerova spektroskopie .....	23
2.1.3 Supravodivý kvantový interferenční magnetometr (SQUID).....	24
2.1.4 Skenovací elektronová mikroskopie .....	25
2.1.5 Transmisní elektronová mikroskopie.....	25
2.1.6 Zařízení pro práci v ochranné atmosféře.....	25
2.2 Použité materiály a podmínky experimentů.....	26
2.2.1 Možnosti identifikace magnetitu a maghemitu pomocí XRD.....	26
2.2.2 Vysokoteplotní experimenty .....	26
3 Výsledky a diskuze .....	29
3.1 Možnosti identifikace magnetitu a maghemitu pomocí XRD.....	29
3.2 Charakterizace vybraných výchozích vzorků .....	32
3.3 Strukturní transformace mezi magnetitem a maghemitem .....	34
3.3.1 Redukční fázové přechody .....	34
3.3.2 Oxidační fázové přechody.....	36
3.3.3 Syntéza nestechiometrických magnetitů.....	37
3.3.4 Syntéza nanokrystalického magnetitu.....	40

3.3.5 Syntéza fází ke studiu reverzibility přechodů .....	41
3.4 Charakterizace nestechiometrických magnetitů.....	42
3.4.1 Nestechiometrické magnetity připravené redukcí maghemitu.....	42
3.4.2 Nestechiometrický magnetit a maghemit připravený částečnou oxidací magnetitu .....	48
3.5 Charakterizace nanokrystalického magnetitu .....	55
3.6 Reverzibilita fázových přechodů.....	57
3.7 Diskuze.....	60
Závěr .....	64
Seznam použité literatury.....	66
Použité zkratky, symbolika .....	71

## Úvod

Předložená práce vznikla na pracovišti Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů na Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého v Olomouci zabývajícím se především výzkumem v oblastech přípravy, vlastností a využití nanočástic oxidů kovů (obzvláště oxidů železa) a přípravy, vlastností a potenciálního průmyslového využití nanočástic elementárního železa ( $\alpha$ -Fe). Zvolené téma diplomové práce (Teplotně indukované strukturní změny v systému magnetit – maghemit) lze zařadit zvláště do prvně zmíněné oblasti výzkumu, ovšem prezentované výsledky poskytují informace týkající se i druhé uvedené oblasti (obzvláště přípravy  $\alpha$ -Fe).

V teoretické části poskytuje práce náhled na problematiku transformací v systému magnetit – maghemit se zvláštní pozorností věnovanou termicky indukovaným přechodům – možnostem oxidace, resp. redukce těchto fází.

V experimentální části práce jsou studovány a diskutovány možnosti identifikace a rozlišení nanokrystalického magnetitu a maghemitu pomocí XRD. Prezentována je nová metodika, kterou lze využít zvláště pro nanokrystalické a substituované fáze, sloužící k jejich identifikaci a využívající *in-situ* vysokoteplotních experimentů v RTG práškovém difraktometru. Výhodou této metodiky oproti např. nízkoteplotní Mössbauerově spektroskopii je menší časová i finanční náročnost. Mezi další přínosy práce patří nejen studium termicky indukovaných strukturních přechodů mezi magnetitem a maghemitem v oxidačních, respektive redukčních podmínkách, ale také charakterizace podmínek možné přípravy nestechiometrických magnetitů s různou mírou stechiometrie. Nestechiometrické magnetity se vyznačují odlišnostmi od stechiometrického magnetitu i maghemitu zvláště v magnetických vlastnostech. Znalost podmínek vedoucích k přípravě magnetitů s požadovanou mírou stechiometrie umožňuje přípravu materiálu s přesně definovanými magnetickými vlastnostmi, což může vést k aplikaci takovýchto materiálů například v oblasti řízené hypertermie [1-3].

Dalším přínosem, který by práce měla poskytnout, je charakterizace podmínek termicky indukované syntézy nanokrystalického magnetitu. Tento magnetit s očekávanou velikostí částic přibližně 4 – 6 nm by bylo možné po vhodné povrchové úpravě aplikovat např. v biomedicínských aplikacích.



V poslední části práce jsou prezentovány stručné výsledky a diskuze týkající se možnosti reverzibility strukturních transformací mezi magnetitem a maghemitem.

# 1 Teoretická část

## 1.1 Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) a maghemit ( $\gamma-Fe_2O_3$ )

Hojný výskyt magnetitu a maghemitu v přírodě umožnil dlouholeté studium jejich vlastností s ohledem na možnosti využití. Aplikační potenciál skrývají nejen díky svým fyzikálním, ale také chemickým vlastnostem.

Makroskopický magnetit i maghemit vykazují ferimagnetické uspořádání, ovšem s rozvojem vědy a experimentálního vybavení se do popředí stále více dostávají potenciální aplikace využívající superparamagnetického chování nanočástic těchto fází. Široké uplatnění povrchově upravených nanočástic magnetitu i maghemitu lze nalézt v biomedicíně [1-8], kde se využívá převážně jejich magnetických vlastností k řízenému transportu léčiv, řízené hypertermii nebo k dosažení lepšího kontrastu při zobrazování magnetickou rezonancí (MRI).

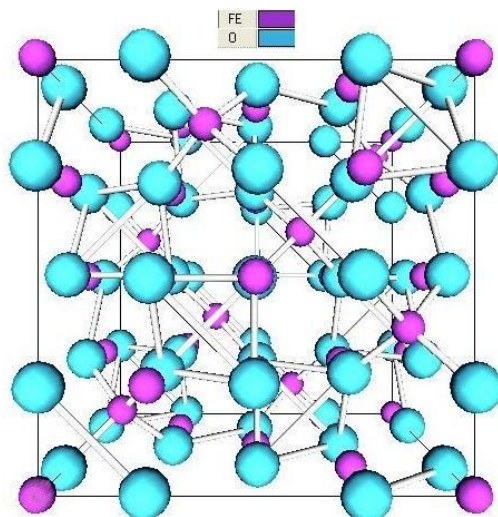
V odvětví chemie nacházejí nanočástice magnetitu i maghemitu díky velké ploše povrchu uplatnění jako velice účinné katalyzátory při chemických reakcích [8-10].

Z fyzikálních aplikací je nezbytné připomenout vysokokapacitní záznamová média a magnetickou separaci [11], senzory magnetického pole [12] a ferrofluidy [13-15].

### 1.1.1 Strukturní charakterizace

#### Magnetit

Magnetit krystalizuje v plošně centrované kubické struktuře s prostorovou grupou  $Fd\bar{3}m$  (Obr. 1) s velikostí mřížkového parametru  $a = 8,396 \text{ \AA}$  [16, 17]. Inverzní spinelová struktura obsahuje na rozdíl od ostatních oxidů železa dvojmocné i trojmocné kationty Fe. Jejich zastoupení v oktaedrických (hranaté závorky) a tetraedrických pozicích lze vyjádřit pomocí vzorce  $X[YX]O_4$ , kde X reprezentuje kationty  $Fe^{3+}$  a Y kationty  $Fe^{2+}$ . Základní buňka je tvořena 32 anionty  $O^{2-}$ , 8 kationty  $Fe^{3+}$  v tetraedrických pozicích, 8 kationty  $Fe^{3+}$  v oktaedrických pozicích a 8 kationty  $Fe^{2+}$  také v oktaedrických pozicích [16].



Obr. 1: Struktura magnetitu (atomy kyslíku – azurové, atomy železa – purpurové); vygenerováno v softwaru X'Pert High Score Plus (kód struktury v ICSD: 31157)

Magnetit často vykazuje určitou míru nestechiometrie, vyjadřující odchylku poměru  $x = Fe^{2+}/Fe^{3+}$  od ideálního případu (pro ideální magnetit  $x = 0,5$ ) [17].

Tento jev mohou způsobovat dvě příčiny:

- Magnetit může vykazovat určitou míru oxidace (tzn., že ve struktuře je přítomno určité množství kationtů  $Fe^{3+}$  na úkor  $Fe^{2+}$ , přítomnost  $Fe^{3+}$  zároveň implikuje ve struktuře generaci vakancí). V extrémním případě úplné oxidace, kde  $x = 0$ , přechází magnetit na maghemit.
- Kationty  $Fe^{2+}$  mohou být částečně substituované kationty jiných prvků (např.  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ) [17-19]. Rozdílné velikosti železných a substituovaných iontů ovlivňují velikost mřížkového parametru.

### Maghemit

Maghemit krystalizuje také v plošně centrované kubické struktuře s prostorovou grupou  $Fd\bar{3}m$  s mřížkovým parametrem přibližně  $a = 8,35 \text{ \AA}$  [16, 17, 20, 21]. Lze jej označit za zcela oxidovaný magnetit tvořící defektní spinelovou strukturu [21]. Defekty jsou způsobeny přítomností vakancí kompenzujících výskyt pouze kationtů  $Fe^{3+}$ . Vakance náhodně obsazují oktaedrické pozice. Základní buňku struktury tvoří 32 aniontů  $O^{2-}$ , 8 kationtů  $Fe^{3+}$  v tetraedrických pozicích,  $13 \frac{1}{3}$  kationtů  $Fe^{3+}$  v oktaedrických pozicích a  $2 \frac{2}{3}$  vakancí v oktaedrických pozicích.

Syntetizovaný maghemit vykazuje často strukturu s určitou mírou uspořádanosti kationtů a vakancí. Částečné uspořádání může vést ke kubické struktuře

s prostorovou grupou  $P4_332$  (vyskytující se také u výrazně nestechiometrického magnetitu), v níž jsou oktaedrické pozice dále rozštěpeny na dvě neekvivalentní pozice s relativním zastoupením  $A : B = 1 : 3$  [17]. Pozice B jsou obsazeny pouze kationty  $Fe^{3+}$ , zatímco v pozicích A jsou náhodně rozmístěny vakance a zbývající kationty  $Fe^{3+}$ . Strukturu buňky lze vyjádřit vztahem  $Fe_8^{3+} [Fe_{1,33}^{3+} \square_{2,67} Fe_{12}^{3+}] O_{32}$  (až po  $Fe_8^{3+} [Fe_2^{2+} \square_2 Fe_{12}^{3+}] O_{32}$  dle množství kationtů  $Fe^{2+}$  ve struktuře pro nestechiometrický magnetit), kde hranaté závorky představují oktaedrické pozice a znak  $\square$  vakance [22].

Úplné uspořádání kationtů a vakancí není v kubické struktuře z důvodů přítomnosti  $2 \frac{2}{3}$  vakancí v základní buňce možné, proto dochází ke spojení 3 základních buněk v jednu a s tím související redukcí symetrie z kubické na tetragonální krystalovou strukturu s prostorovou grupou  $P4_12_12$  s velikostmi mřížkových parametrů  $a = 8,33 \text{ \AA}$  a  $c = 25,01 \text{ \AA}$  [17, 23]. Pro obsazení základní buňky platí vzorec  $Fe_{24}^{3+} [Fe_{40}^{3+} \square_8] O_{96}$ , kde hranaté závorky určují oktaedrické pozice a znak  $\square$  představuje vakance.

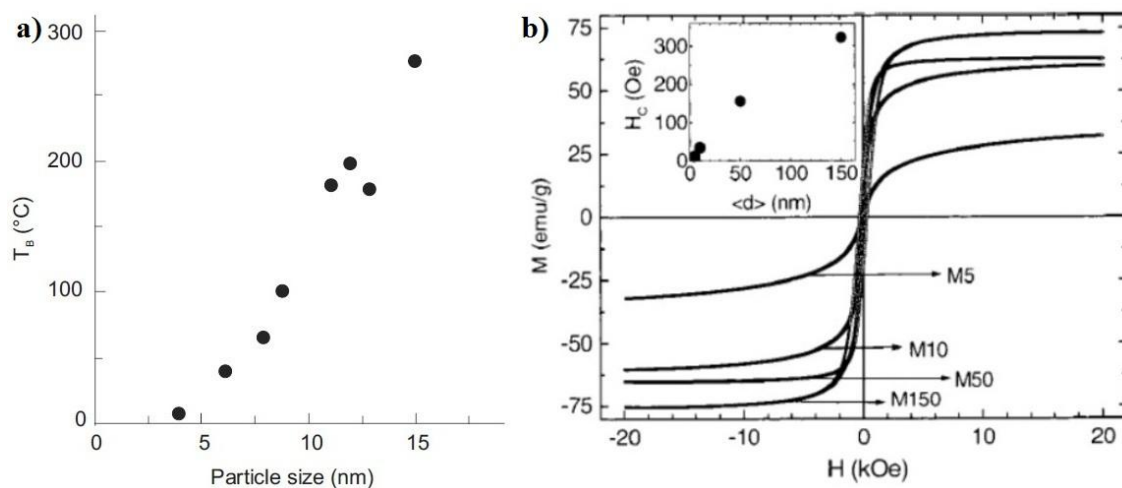
### 1.1.2 Magnetické vlastnosti

Inverzní spinelová struktura složená z dvou podmříží, reprezentujících atomy Fe v tetraedrických a oktaedrických pozicích s antiparalelním uspořádáním magnetických momentů, iniciuje ferimagnetické chování magnetitu i maghemitu [24, 25]. Přechod do paramagnetického stavu charakterizovaný Curieovou teplotou  $T_c$  (také označované jako Néelova) byl pro magnetit experimentálně stanoven na  $T_c = 580 \sim 590 \text{ }^\circ\text{C}$  [26, 27]. U maghemitu není experimentální určení  $T_c$  z důvodu teplotní nestability fáze možné. Různými extrapoláčními metodami byla stanovena  $T_c = 510 \sim 710 \text{ }^\circ\text{C}$  [24, 26].

Delokalizace elektronů ve vodivostním pásu řadí magnetit mezi elektrické vodiče. Při teplotě  $\sim 124 \text{ K}$  nastává Verweyův přechod ( $T_v$ ) projevující se razantním snížením elektrické vodivosti ( $\sim 100\times$ ) a anomálním chováním tepelné kapacity v okolí teploty přechodu [28-30]. Navzdory uplynutí více než 70-ti let od prvního pozorování přechodu, je jeho původ i v současnosti stále předmětem diskuzí. Při přechodu byla pozorována redukce symetrie z kubické na monoklinickou strukturu

[31]. S rostoucí nestechiometrií nebo s klesajícím rozměrem částic magnetitu lze pozorovat pokles teploty  $T_v$  [32].

U jednodoménových částic ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pod 166 nm [24]) se často projevuje superparamagnetické chování [25]. Superparamagnetismus je u nanočástic pozorován nad teplotou označovanou jako blokovácí teplota ( $T_B$ ), při níž je energie teplotních fluktuací magnetických momentů nanočástic srovnatelná s anizotropní energií oddělující snadné osy magnetizace energetickou bariérou a tedy dostatečná k samovolnému překlpení magnetizace mezi snadnými směry. Závislost blokovácí teploty  $T_B$  na velikosti částic maghemitu je prezentována na *Obr. 2a*. Do magnetických vlastností nanočástic se projevují také jevy spojené s konečným rozměrem částic. S klesajícím rozměrem částic je pozorován pokles saturační magnetizace (*Obr. 2b*) [25, 32].



*Obr. 2: a) Závislost blokovácí teploty na velikosti částic maghemitu (převzato z [25]); b) Závislost saturační magnetizace na velikosti částic magnetitu (číslo u popisků hysterezních smyček představuje velikost nanočásticv nm; převzato z [32])*

## ***1.2 Vlastnosti a příprava nestechiometrického magnetitu***

### **1.2.1 Transformační procesy v systému magnetit - maghemit**

Strukturní přechody v systému magnetit – maghemit jsou spojeny se změnou hmotnosti způsobenou oxidací (redukci) dané fáze. V průběhu oxidace (redukce) narůstá (klesá) hmotnost dle rovnice  $4 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$  (tj. asi 3,5 %) [17].

Vlastní proces oxidace je provázen snížením počtu atomů železa v základní buňce z 24 na  $21 \frac{1}{3}$ . Difúze kationtů při oxidaci probíhá ve směru od středu krystalu směrem k povrchu, přičemž jsou zároveň ve struktuře formovány vakance a na povrchu dochází k navazování atomů kyslíku [33].

Konkrétní podmínky strukturních přechodů mohou být ovlivněny mnoha faktory. Mezi nejdůležitější z nich lze řadit:

1. kationtové substituce
2. velikost částic
3. prostředí, v němž ke strukturním přechodům dochází

#### **Kationtové substituce**

Přítomnost substitucí ve struktuře výrazně ovlivňuje difúzní koeficient kationtů. Sidhu, et al. studovali oxidační fázové přechody syntetických magnetitů [34]. Prezentovali výrazný pokles difúzního koeficientu a tím i rychlosti fázového přechodu při substituci malého množství ( $< 0,08$  apfu) atomů Fe atomy jiných kovů (Co, Ni, Zn). V další studii se Sidhu, et al. zabývali fázovými přechody přírodních a syntetických magnetitů [35]. Oxidace přírodního magnetitu přímo na hematit proběhla při teplotě vyšší než 500 °C, zatímco syntetický magnetit byl oxidován nejdříve na maghemit při teplotě 200 °C. Odlišný průběh oxidace autoři přisuzují přítomnosti iontů  $\text{H}^+$  ve vakancích, které stabilizují spinelovou strukturu v syntetickém magnetitu a tudíž při oxidaci umožňují zachování strukturního uspořádání maghemitu. Ve studii Swaddlea a Oltmanna byly prezentovány výsledky termicky indukované oxidace magnetitu [36]. Magnetit charakterizovaný velkou specifickou plochou povrchu ( $\text{SSA} = 75 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) byl transformován nejdříve na maghemit a následně na hematit, zatímco u magnetitu s malou specifickou plochou povrchu

(SSA < 0,1 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) došlo k přechodu přímo na hematit. Vynechání přechodu v maghemit je opět přisuzováno absenci H<sup>+</sup> ve struktuře.

### Velikost částic

Dalším faktorem ovlivňujícím podmínky strukturních přechodů je velikost částic. Feitknecht se zabýval studiem transformací magnetitu v oxidačních podmínkách v závislosti na velikosti částic [33]. Při termicky indukované oxidaci magnetitu o velikosti částic do 300 nm dochází k postupné oxidaci. Při teplotách 200 – 250 °C je ve vzorku přítomna směs Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a při vyšších teplotách je vzorek následně zcela oxidován na maghemit. Při teplotě nad 500°C dochází k transformaci na hematit. Při oxidaci částic magnetitu větších než 300 nm dochází k přímé strukturní transformaci na hematit již při teplotách menších než 500 °C.

Strukturní přechody probíhají v systémech s malými částicemi rychleji a při nižších teplotách. Tronc, et al. provedli studii oxidace téměř stechiometrického magnetitu ( $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0,47 - 0,50$ ) s velikostí částic 9 – 10 nm na vzduchu při pokojové teplotě [37]. Pomocí Mössbauerovy spektroskopie byl stanoven poměr  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  na 0,1, což je v korespondenci se strukturním přechodem na nestechiometrický maghemit. Vandenberghe, et al. se zabývali povrchovou oxidací částic magnetitu o velikosti 3 a 10 nm (±2 nm) pomocí XRD a Mössbauerovy spektroskopie [38]. V materiálu s částicemi o velikosti 10 nm byla pozorována směs částic s jádrem magnetitu a oxidovanou povrchovou vrstvou maghemitu a částic zcela oxidovaných na maghemit. Materiál s částicemi 3 nm vykazoval úplnou oxidaci a pomocí Mössbauerovy spektroskopie bylo detekováno superparamagnetické chování částic.

Murad a Schwertmann studovali samovolnou oxidaci částic magnetitu menších než 300 nm při pokojové teplotě po dobu několika měsíců pomocí Mössbauerovy spektroskopie [39]. Rychlost oxidace byla stanovena na 0,3 % atomů Fe<sup>2+</sup> za měsíc. Forsmo provedl studii oxidace dvou práškových vzorků magnetitu s rozdílnou distribucí velikosti částic se specifickou plochou povrchu přibližně 0,5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> v průběhu sušení a skladování [40]. Izotermická TGA provedená při teplotě 75, 105 a 130 °C v oxidačních podmínkách (10 % O<sub>2</sub> a 90 % N<sub>2</sub>) poukázala na různou náchylnost obou materiálů k oxidaci. Se stoupající teplotou rostla míra oxi-

dace a po 48 hodinách se v materiálu s užší distribucí velikosti částic oxidovalo 0,17 % a v materiálu s širší distribucí velikosti částic 0,32 % atomů  $Fe^{2+}$ .

### **Prostředí, v němž k fázovým přechodům dochází**

Vliv prostředí na strukturní transformace se stal předmětem studie Swaddlea a Oltmanna [36]. Monitorována byla oxidace dvou vzorků magnetitů s různě velkými částicemi charakterizovaných pomocí SSA v hydrotermálních podmínkách při 180 °C (oxidační podmínky zajištěny přesycením kyslíkem) a v suchém stavu na vzduchu při stejné teplotě. Částice magnetitu se specifickou plochou povrchu  $75 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  byly v suchém stavu na vzduchu zcela transformovány po 15 minutách, zatímco v hydrotermálních podmínkách nebyla transformace zcela dokončena ani po několika hodinách. Zpomalení strukturního přechodu v hydrotermálních podmínkách je přisuzováno redukci (příp. úplné eliminaci) počtu vakancí ve spinelové struktuře způsobené obsazením atomy  $H^+$  zapříčiňující zpomalení difuze a následné oxidace kationtů  $Fe^{2+}$  ve struktuře magnetitu.

Oxidačními strukturními přechody v kapalném prostředí se zabývali také Tronc, et al. [37]. Téměř stechiometrický magnetit ( $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0,47 - 0,50$ ) s částicemi 9 – 10 nm byl oxidován v kyselém prostředí ( $HClO_4$ ,  $pH = 2 - 2,5$ ). Prezentováno je rozčlenění reakce do dvou fází, přičemž v první fázi dochází k difúzi iontů  $Fe^{2+}$  na povrch částic a následné oxidaci přibližně 40 % kationtů  $Fe^{2+}$ . Druhá fáze reakce je velice pomalá (téměř měsíc) a dochází v ní difúzi na povrch a oxidaci zbývajících kationtů  $Fe^{2+}$ . Výsledným produktem reakce je maghemit, který byl charakterizován pomocí Mössbauerovy spektroskopie.

Studiem redukce maghemitu v organickém rozpouštědle se zabývali Hai, et al. [16]. Prezentována jsou data získaná pomocí XRD, TEM s vysokým rozlišením (HR-TEM), SQUIDu a rentgenové fluorescenční spektroskopie. Strukturní transformace byla stanovena pomocí HT-XRD na interval teplot 260 – 300 °C. Výsledný magnetit vykazuje vlastnosti (tvar a velikost částic, monodisperzita) obdobné původnímu maghemitu.

Dále bylo prezentováno mnoho studií zabývajících se transformacemi magnetitu nebo maghemitu v suchém stavu v oxidačních, respektive redukčních podmínkách. Redukčními a oxidačními transformacemi nestechiometrického magnetitu ( $Fe_{2,93}O_4$ ) s příměsí hematitu (7 hmotnostních %) se zabývali Gotic, et al. [41].



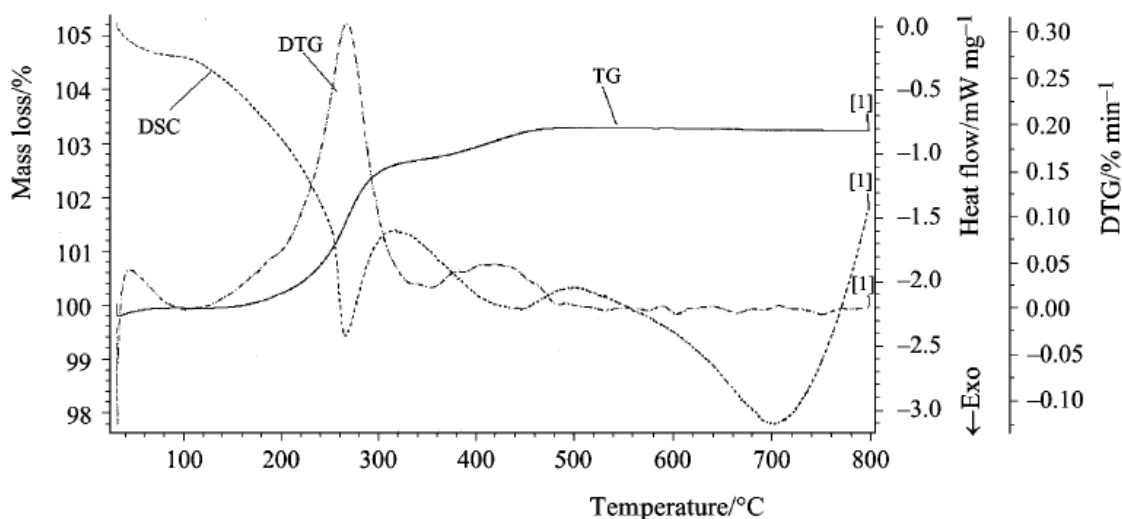
K charakterizaci materiálů byly použity XRD, Mössbauerova spektroskopie a IR spektroskopie. Při oxidaci v O<sub>2</sub> byl zjištěn vznik směsi maghemit – hematit s rostoucím zastoupením hematitu se vzrůstající teplotou. Vzniklý maghemit vykazoval superstrukturu s uspořádanými vakancemi. Redukční izotermické experimenty provedené ve vodíku při teplotách od 250 do 375 °C vedly ke vzniku stechiometrického magnetitu.

Studiem magnetických a strukturních vlastností směsi maghemitu a magnetitu připravené oxidací magnetitu za nízkého tlaku (1,3 Pa) při teplotě 200 – 250 °C se zabývali Schmidbauer a Keller [42]. Míra oxidace byla stanovena z nárůstu hmotnosti materiálu. K úplné oxidaci materiálu bylo nutné zvýšení tlaku (prostředí vzduchu). K charakterizaci byly použity XRD, Mössbauerova spektroskopie a magnetická měření.

Mazo-Zuluaga, et al. se zabývali termicky indukovanými strukturními přechody magnetitu v hematit [43]. Ke stanovení teplotních podmínek strukturních transformací byly využity metody termické analýzy DSC, TGA) a vysokoteplotní *in-situ* XRD. K charakterizaci vzorků připravených izotermickým žháním magnetitu při 350 a 520 °C po dobu 12 a 24 hodin byla použita Mössbauerova spektroskopie. K přechodu magnetitu v maghemit došlo v intervalu teplot 110 – 270 °C. Následná transformace maghemitu na hematit nastala již při teplotách nižších než 300 °C, ačkoliv dle dřívějších studií byl strukturní přechod očekáván při teplotě 370 °C.

Metody termické analýzy použili ke studiu procesu oxidace magnetitu také Sanders a Gallagher [44]. Z průběhu TG křivek (*Obr. 3*) byl potvrzen nárůst hmotnosti o 3,46 % korespondující s teoretickou hodnotou odpovídající oxidaci magnetitu. Transformace magnetitu na hematit probíhala přes maghemit, což bylo pozorováno pomocí termomagnetometrie. Dvoustupňový nárůst hmotnosti v průběhu zahřívání autoři přisuzují možné přítomnosti amorfni parciálně oxidované fáze, k jejíž oxidaci dochází za jiných podmínek, než v případě magnetitu.

Další studií využívající metod termické analýzy a XRD byla práce autorů Przepiera a Przepiera zabývající se oxidačními strukturními přechody magnetitu [45]. Strukturní transformace magnetitu v maghemit byla pozorována při teplotách 130 – 300 °C. V intervalu 630 – 930 °C poté docházelo k přechodu maghemitu na hematit.



Obr. 3: Strukturální transformace magnetitu v hematit zaznamenaná metodami termické analýzy (převzato z [44])

### 1.2.2 Stechiometrie a možnosti její charakterizace

Pochopení výše zmíněných strukturálních přechodů v systému magnetit – maghemit přináší důležité poznatky o vlastnostech, možnostech syntézy stechiometrických a nestechiometrických fází a jejich případného využití v praxi.

Stechiometrii lze v tomto systému vyjádřit jako poměr  $x = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$  [46]. Pro dokonale stechiometrický magnetit platí  $x = 0,5$ . Pro maghemit, někdy označovaný za zcela oxidovanou formu magnetitu, je stechiometrie  $x = 0$ .

Snadná dostupnost magnetitu i maghemitu a šíře jejich aplikací zajistila značné množství pozornosti věnované charakterizaci především strukturálních a magnetických vlastností těchto fází. K charakterizaci strukturálního uspořádání je v současnosti nejvíce využívaná metoda rentgenové práškové a monokrystalové difrakce. Ke studiu magnetických vlastností se využívá především Mössbauerovy spektroskopie, magnetizačních měření (SQUID), nukleární magnetické rezonance a neutronové difrakce.

Rentgenová prášková difrakce poskytuje kromě charakterizačních měření také možnost *in-situ* monitorování strukturálních transformací. Vzhledem k izostrukturalitě magnetitu i maghemitu (s neuspořádanými vakancemi – viz kap. 1.1.2) jsou difrakční záznamy obou fází téměř identické. Fáze, které nejsou výrazně nanokrys-

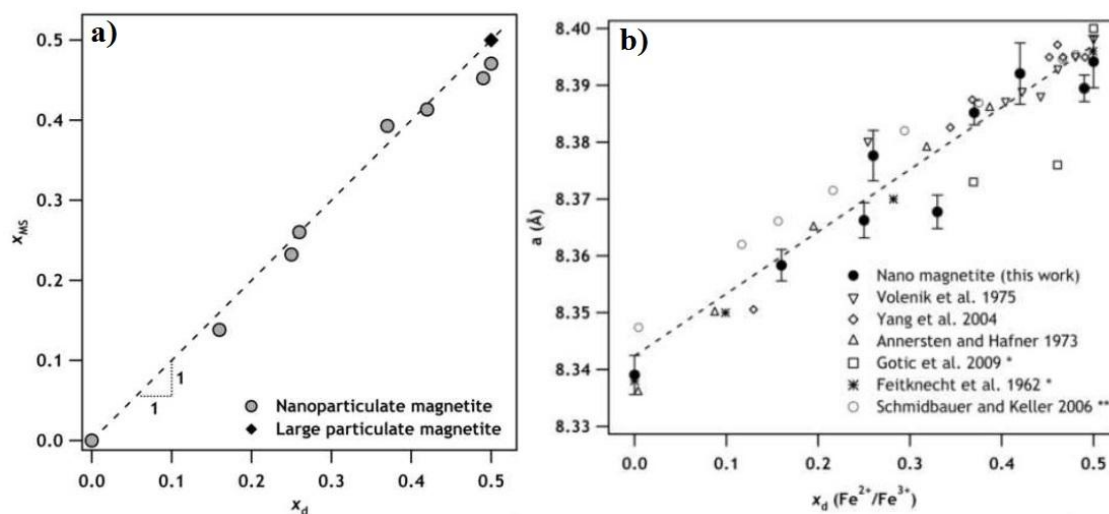
talické, je přesto možné spolehlivě rozlišit pomocí velikosti mřížkového parametru (studiu možnosti rozlišení fází je věnována kapitola 3.1 této práce). Velikost mřížkového parametru také vypovídá o stechiometrii fáze. Při jejím posuzování je ale nutné zohlednit možnost ovlivnění velikosti mřížkového parametru substitucemi kationtů Fe ionty jiných prvků [18, 19, 47].

Informace o stechiometrii fáze přináší i Mössbauerova spektroskopie. K určení stechiometrie lze využít vzorce  $x = \frac{\frac{1}{2} Fe^{2,5+(Okt)}}{\frac{1}{2} Fe^{2,5+(Okt)} + Fe^{3+(Tet,Okt)}}$  [46], do nějž jsou dosazovány relativní plochy subspekter reprezentujících jednotlivé strukturní pozice atomů železa. Pozorování subspektra příslušejícího oktaedrickým pozicím atomů s průměrnou valencí  $Fe^{2,5+}$  je zapříčiněno jevem elektronového přeskočků, jenž se projevuje v magnetitu vlivem delokalizace elektronů ve vodivostním pásu [46, 48, 49].

Posouzení stechiometrie syntetických i přírodních magnetitů se již stalo předmětem několika studií. Gorski a Scherer se zabývali možnostmi posouzení stechiometrie magnetitu pomocí Mössbauerovy spektroskopie, XRD a selektivního rozpouštění (*acidic dissolution*) [46]. Charakterizována byla řada syntetizovaných nestechiometrických magnetitů ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) s velikostí částic přibližně 20 nm. Prezentována byla dobrá korespondence stechiometrie stanovené Mössbauerovou spektroskopií a selektivním rozpouštěním (*Obr. 4a*), přičemž Mössbauerova spektroskopie byla označena za metodu vhodnou ke studiu materiálů obsahujících více fází (např. přírodní magnetity). Pozorována byla lineární závislost velikosti mřížkového parametru stanoveného pomocí XRD na míře stechiometrie (*Obr. 4b*).

Jolivet, et al. provedli studii magnetitů syntetizovaných koprecipitací s  $NH_3$  při hodnotě  $pH \approx 11$  se stechiometrií v rozmezí  $0,1 \leq x \leq 0,5$  [50]. Prezentován byl vliv stechiometrie na velikost částic a chemický charakter fáze. Při úrovni stechiometrie  $x=0,1$  byl materiál tvořen směsí malých (4 nm) sférických částic a krystalů o velikosti 25 – 250 nm. S rostoucí mírou stechiometrie se zvětšovala velikost sférických částic, zatímco docházelo k redukci množství velkých krystalů. Při úrovni stechiometrie  $x=0,25$  byly přítomny pouze sférické částice. Fáze s  $x \geq 0,35$  byly Mössbauerovou spektroskopií označeny za nestechiometrické magnetity, zatímco

fáze s hodnotou stechiometrie  $x \leq 0,3$  byly autory označeny spíše za oxyhydroxidy.



Obr. 4: a) Korespondence stechiometrie stanovené pomocí Mössbauerovy spektroskopie a selektivního rozpouštění (převzato z [46]; b) Závislost velikosti mřížkových parametrů nestechiometrických magnetitů na míře stechiometrie stanovené pomocí selektivního rozpouštění (převzato z [46])

Gilbert, et al. studovali parciálně a zcela oxidované částice vzorků magnetitu bez povrchové úpravy a s povrchovou úpravou kyselinou olejovou pomocí XRD a rentgenové absorpční a emisní spektroskopie [51]. Všechny materiály vykazovaly strukturální a elektronické vlastnosti typické pro maghemit. Rentgenová absorpční spektroskopie zaznamenala pokles energie nejnižších neobsazených stavů o 0,2 eV v povrchově upravených materiálech, indikujících rozšíření zakázaného pásu proti makroskopickému maghemitu. Toto pozorování bylo v souladu s výsledky optické absorpční spektroskopie.

## 2 Experimentální část

### 2.1 Metodika a měřící zařízení

#### 2.1.1 RTG prášková difrakce

V průběhu téměř sta let rozvoje rentgenové difrakce se tato experimentální technika stala nepostradatelnou součástí experimentálních metod sloužících nejen k určení krystalové struktury a jejich parametrů, ale také k rutinní identifikaci fázového složení. Teoretický popis problematiky strukturní analýzy a RTG práškové difrakce lze nalézt v mnoha monografiích a učebních textech [52-55].

V této práci byla RTG prášková difrakce použita jako stěžejní experimentální metoda ze dvou důvodů:

1. byla využita k detailnímu *in-situ* monitorování dynamiky termicky indukovaných strukturních transformací a k termické syntéze materiálů
2. byla využita k následné charakterizaci termicky syntetizovaných materiálů a jejich prekurzorů za standardních podmínek

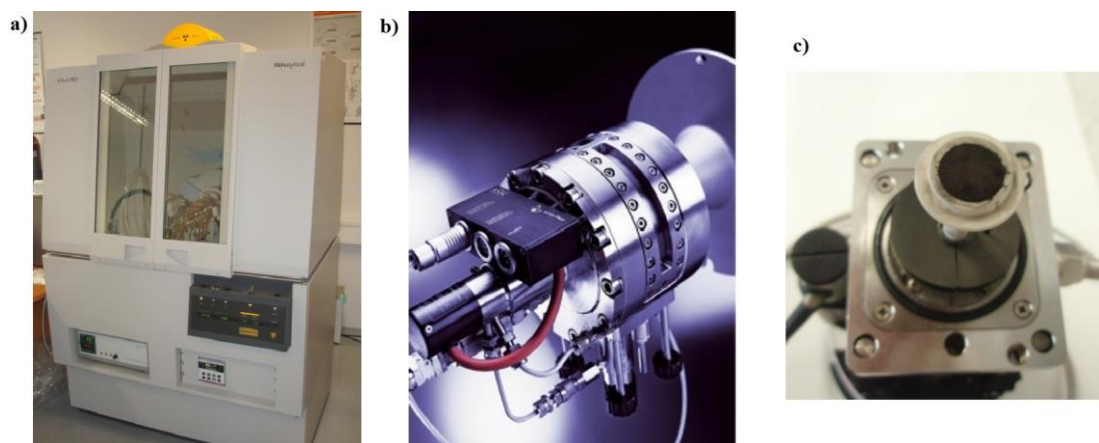
#### Použité zařízení, zpracování dat

Měření byla prováděna na práškovém difraktometru PANalytical X`PertPRO MPD (*Obr. 5a*), který je vybaven  $\text{CoK}_\alpha$  rentgenkou o vlnové délce  $\lambda_{\text{K}_\alpha} = 1,789 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  (provozní režim 40 kV a 30 mA), vertikálním goniometrem a lineárně pozičním citlivým detektorem X`Celerator. Difraktometr je provozován v Bragg – Brentanově uspořádání s možností měření v rozmezí úhlu  $2\theta$  od  $0 - 150^\circ$ . Přístroj je také vybaven vysokoteplotní reakční komůrkou XKR900 (Anton Paar GmbH, *Obr. 5b*) konstruovanou pro teploty do  $900^\circ\text{C}$  a dovolující měření ve vakuu (do 1 mbar) a za různých tlaků plynů až do 10 bar v redukční (např.  $\text{H}_2$ ), oxidační (syntetický a stlačený vzduch), respektive inertní ( $\text{N}_2$ , He) atmosféře při různých průtocích plynů.

Ve všech provedených experimentech v této práci byly při standardní konfiguraci přístroje použity ve vstupním RTG svazku Sollerovy ( $0,02 \text{ rad}$ ), programovatelné divergenční (fixní mód –  $0,25^\circ$ ) a fixní protirozptylové ( $0,5^\circ$ ) clony. Difraktovaný svazek upravovaly programovatelné protirozptylové (fixní mód –  $0,25^\circ$ )

a Sollerovy (0,02 rad) clony. U vysokoteplotních experimentů byly pro zvýšení intenzity difraktovaného RTG záření nahrazeny 0,5°protirozptylové clony ve vstupním svazku 2°, programovatelné clony byly přepnuty do automatického módu, aby ozařovaná stopa na vzorku nepřesahovala 10 mm (aby nedocházelo k ozáření držáku, ale pouze měřeného vzorku) a Sollerovy clony z difraktovaného svazku byly odstraněny. Ke stanovení přístrojového rozšíření difrakcí byl pro každou použitou konfiguraci přístroje změřen standard LaB<sub>6</sub>.

Zpracování dat bylo provedeno pomocí softwaru X`Pert High Score Plus propojeném s celosvětovou databází difrakčních záznamů PDF-4+ (*Powder Diffraction File*, JCPDS – *International Centre for Diffraction Data* – USA) sloužící zejména k fázové identifikaci. K určení kvantitativního zastoupení fází a stanovení velikostí mřížkových parametrů pomocí Rietveldovy analýzy byly použity strukturní vzory z databáze ICSD (*Inorganic crystal structure database*, *Fachinformationszentrum Karlsruhe* – Německo a *National Institute of Standards and technology* – USA).



Obr. 5: a) RTG práškový difraktometr PANalytical X`Pert PRO MPD; b) Reakční komůrka XKR900 (převzato z [56]); c) Vzorek připravený v držáku pro vysokoteplotní experimenty

### Příprava vzorků

K získání kvalitního difrakčního záznamu je nezbytné věnovat značnou pozornost přípravě vzorků. Přípravu vzorků lze rozdělit na:

1. Přípravu vzorků pro vysokoteplotní experimenty (reakční komůrka) – materiál o navážce  $m = 25$  mg (platí pro Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) je rovnoměrně rozprostřen do keramického držáku a následně je povrch materiálu zarovnan hladkým předmětem (sklem) do roviny určené okrajem držáku (Obr. 5c).

Zarovnání roviny povrchu materiálu podle držáku je důležité, protože rovina držáku (tzn. povrchu vzorku) odpovídá po umístění do reakční komůrky v difraktometru rovině tečné k fokusační kružnici difraktometru.

2. Přípravu vzorků pro detailní charakterizaci – příprava vzorku spočívá v rovnoměrném rozprostření materiálu na střed bezdifrakční destičky. Povrch materiálu je opět zarovnán pomocí hladké plochy (skla) do roviny držáku.

### **Použití RTG práškové difrakce k detailnímu *in-situ* monitorování strukturních transformací**

V této práci jsou prezentovány dva základní možné přístupy k termicky indukovaným strukturním přechodům monitorovaným pomocí RTG práškové difrakce. Při studiu transformací a s tím související přípravě nestechiometrických magnetitů z komerčního maghemitu (*NanoTek*) byla použita dynamická metoda (v průběhu zahřívání je vzorek průběžně měřen relativně krátkými scany). Druhou metodou zkoumání transformačních procesů je izotermický přístup (vzorek je rychle zahřát na určitou teplotu a při této teplotě probíhá řada několika opakovaných měření). Při izotermických experimentech je nutné brát v potaz možný průběh strukturních přechodů již během zahřívání vzorku (tzn., že první scan nemusí odpovídat výchozímu materiálu).

#### **2.1.2 Mössbauerova spektroskopie**

Mössbauerova spektroskopie patří mezi experimentální metody, pomocí nichž lze zkoumat lokální magnetické a strukturní vlastnosti materiálů. Přestože lze Mössbauerův jev pozorovat na velkém množství izotopů prvků, prakticky veškeré přístroje jsou konstruovány pro sledování  $^{57}\text{Fe}$ . Aplikovatelnost metody je principiálně omezena na charakterizaci fází obsahujících ve své struktuře izotop, k jehož sledování je přístroj konstruován. Teoretický popis problematiky Mössbauerovy spektroskopie je možné nalézt v mnoha učebních textech a monografiích [57-59].

Softwarové zpracování dat (fitování) spočívá v numerickém fitování zvolených spektrálních komponent (subspekter) vzhledem k naměřeným datům. Software automaticky minimalizuje odchylky naměřeného spektra od naitovaných dat pomocí

metody nejmenších čtverců. V případě potřeby je samozřejmě možné fixovat vhodné parametry subspekter.

### **Použité zařízení**

K měření RT-MS bez vnějšího magnetického pole byl použit Mössbauerův spektrometr MS96 vybavený  $^{57}\text{Co}$  zářičem o intenzitě 70 MBq až 150 MBq, a rychlým scintilačním detektorem s  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$  krystalem. Měření byla prováděna v rychlostním intervalu  $\pm 10$  mm.

Měření RT-MS ve vnějším magnetickém poli a LT-MS byla měřena na přístroji MS96 s  $^{57}\text{Co}$  zářičem o intenzitě 980 MBq umístěném v kryostatu Spectromag (*Oxford Instruments*) umožňujícím nízkoteplotní měření v intervalu 1,5 – 300 K a s možností aplikace vnějšího magnetického pole do velikosti 10 T. Spektra prezentována v této práci byla pořízena při teplotě 5 K, respektive 290 K v rychlostním intervalu  $\pm 12$  mm bez přítomnosti vnějšího magnetického pole, respektive v magnetickém poli 5 T.

Ke zpracování dat byl použit software Mosswin 4.0.

### **2.1.3 Supravodivý kvantový interferenční magnetometr (SQUID)**

Na rozdíl od Mössbauerovy spektroskopie charakterizující lokální magnetické vlastnosti, magnetometr založený na supravodivém kvantovém interferenčním jevu poskytuje náhled na globální magnetické vlastnosti materiálů. V současnosti jsou magnetometry založené na tomto principu nejpřesnější přístroje měřící magnetizaci materiálů. Fyzikální princip metody a její aplikovatelnost je popsána v mnoha monografiích [60, 61].

### **Použité zařízení**

Magnetizační měření byla prováděna na přístroji MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*) od firmy *Quantum Design*. Přístroj umožňuje měření hysterezních smyček a teplotní závislosti magnetizace (ZFC-FC křivek) v intervalu indukčního magnetického pole  $\pm 7$  T a teplotním intervalu od 1,9 do 400 K.

Prezentované hysterezní smyčky nestechiometrických magnetitů z prekurzoru NAN\_PR byly pořízeny při teplotách 5 a 300 K v intervalu indukčního magnetic-



kého pole  $\pm 7$  T. Hysterezní smyčky nestechiometrických magnetitů z prekurzoru JZ\_03 byly pořízeny při teplotě 10 K v intervalu indukčního magnetického pole  $\pm 5$  T. ZFC-FC křivky vybraných vzorků byly pořízeny v externím magnetickém poli 0,01 a 0,1 T v teplotním intervalu od 5 do 300 K

#### **2.1.4 Skenovací elektronová mikroskopie**

Pro zjištění morfologie netransformovaných vzorků byl použit skenovací elektronový mikroskop SU6600 od firmy *Hitachi*. Obrázky je možné pořizovat v režimu sekundárních nebo zpětně odražených elektronů. Maximální rozlišení mikroskopu je 1,2 nm pro režim sekundárních a 3,5 nm pro režim zpětně odražených elektronů. Nastavitelné urychlovací napětí 0,5 – 30 kV umožňuje dosažení zvětšení v intervalu 10 – 600 000 $\times$ . Zařízení je také vybaveno energiově disperzním rentgenovým spektrometrem [62].

K získání snímků vzorků bylo použito režimu sekundárních elektronů při urychlovacím napětí 3 kV, respektive 5 kV.

#### **2.1.5 Transmisní elektronová mikroskopie**

K mikroskopické charakterizaci nanokrystalických vzorků, u nichž nebylo možné pořídit snímky s dostatečným rozlišením na skenovacím elektronovém mikroskopu, byl použit transmisní elektronový mikroskop JEM 2010 (JEOL). Mikroskop pracuje v režimech zobrazení ve světlém nebo temném poli. Maximální rozlišení mikroskopu je 0,194 nm. Urychlovací napětí je nastavitelné v intervalu 80 – 200 kV dovolující zvětšení v intervalu 50 – 1 500 000 $\times$ .

K zobrazení námi studovaných vzorků bylo použito urychlovací napětí 160 kV a režim zobrazení ve světlém poli.

#### **2.1.6 Zařízení pro práci v ochranné atmosféře**

Ke skladování připraveného vzorku MECH\_200\_N a k přípravě tohoto vzorku pro charakterizační měření pomocí XRD při pokojové teplotě a LT-MS byl použit rukavicový box Jacomex s ochrannou inertní atmosférou dusíku ( $O_2 < 25$  ppm,  $H_2O < 1$  ppm).

## 2.2 Použité materiály a podmínky experimentů

### 2.2.1 Možnosti identifikace magnetitu a maghemitu pomocí XRD

Ke studiu možnosti rozlišení byly využity komerčně dostupné vzorky magnetitů *Iron Oxide 98 %* a *Iron Oxide 99,99 %* (oba *Sigma Aldrich*), *Fepren B610* a *Železitá čerň* (oba *Precheza*) a *Magnetpigment 345 (BASF)*; a maghemitu *NAN\_PR (Iron Oxide, výrobce NanoTek)* a vzorky materiálů připravených na pracovišti RCPTM UPOL. Jejich příprava byla provedena dle uvedených podmínek:

#### Magnetit:

**FDHK7** – Příprava probíhala žiháním 500 g přírodního *Ferihydridu* [63] ve fluidní peci při teplotě 650 °C po dobu 30 min ve vodíkové atmosféře.

**LAC\_29** – Příprava probíhala žiháním 2 kg *Železité červeně (Bayferrox 110)* ve fluidní peci při teplotě 350 °C po dobu 3 hodin ve vodíkové atmosféře.

**JZ\_03** – Suspenze nanočástic  $\text{Fe}^0$  v destilované vodě byla udržována při teplotě bodu varu po dobu 6 hodin. Materiál následně 6 měsíců podléhal vzdušné oxidaci. (syntéza byla provedena Bc. Janou Zapletalovou v rámci připravované diplomové práce [64]).

#### Maghemit:

**MECH** – Směs  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , KCl a KOH byla 30 minut mleta v kulovém mlýnu a následně 5× promyta v deionizované vodě [65].

**MH\_2** – 1 g *Šťavelanu železnatého* byl žihán 18 min v muflové peci na vzduchu při teplotě 350 °C [66].

**OC54\_2** – 1 g *Octanu železnatého* byl žihán 60 min v muflové peci při teplotě 360 °C.

**R\_10** – 2 g výše uvedeného vzorku *LAC 29* byly žihány 60 minut v muflové peci při teplotě 250 °C.

### 2.2.2 Vysokoteplotní experimenty

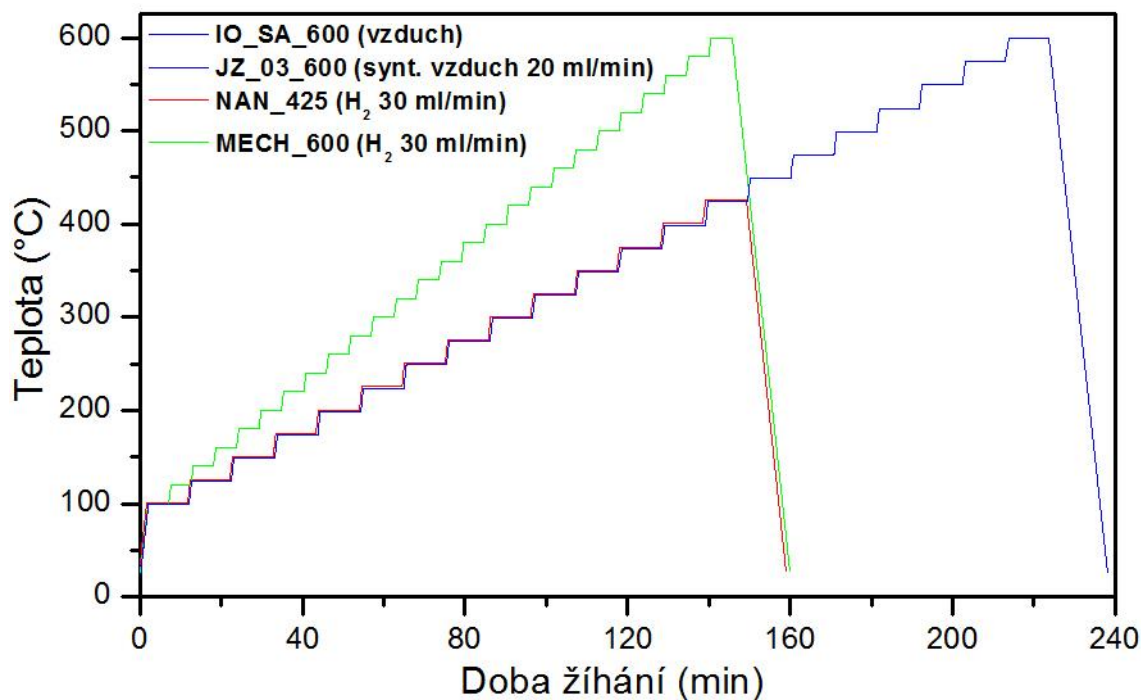
Veškeré prezentované experimenty sloužící k vymezení teplotních intervalů strukturních transformací a současně vedoucí k syntéze nestechiometrických magnetitů byly realizovány ve vysokoteplotní reakční komůrce XRK900 (Anton Paar, GmbH), která je součástí RTG práškového difraktometru.

Redukční experimenty byly provedeny za atmosférického tlaku vodíku (*Messer*, čistota 5.0) při průtoku 30 ml/min. Z bezpečnostních důvodů byla reakční komůrka

v průběhu chlazení po ukončení experimentů proplachována dusíkem (*Messer*, čistota 6.0).

V případě oxidačních experimentů byla reakční komůrka proplachována syntetickým vzduchem (*Messer*, čistota 5.0; složení:  $H_2 < 5$  ppm,  $NO_2 < 0,1$  ppm, uhlovodíky  $< 0,1$  ppm,  $CO_2 < 0,5$  ppm,  $O_2 - 20,5$  %,  $N_2 -$  zbytek) za atmosférického tlaku s průtokem 20 ml/min. Výjimku tvořil experiment s magnetitem *Iron Oxide* 99,99 % (*Sigma Aldrich*), který byl žhán na vzduchu.

Ke studiu redukčních strukturních transformací byly využity vzorky maghemitu NAN\_PR (*Iron Oxide*, výrobce *NanoTek*) a MECH (syntéza viz kapitola 2.2.1). Experimenty probíhaly v intervalu 100 – 425 °C (difrakční záznamy byly měřeny každých 25 °C) v případě vzorku NAN\_PR, respektive 100 – 600 °C (difrakční záznamy byly měřeny každých 20 °C) v případě vzorku MECH (*Obr. 6, Tab. 1*).



*Obr. 6: Profily vysokoteplotních experimentů provedených při studiu termicky indukovaných redukčních a oxidačních strukturních transformací*

Ke studiu oxidačních strukturních transformací byly využity vzorky magnetitu *Iron Oxide* 98 % (*Sigma Aldrich*) a JZ\_03 (syntéza viz kapitola 2.2.1). Experimenty probíhaly v rozmezí teplot 100 – 600 °C s měřením difrakčních záznamů každých 25 °C (*Obr. 6, Tab. 1*).

*Tab. 1: Označení vzorků při studiu oxidačních a redukčních strukturních transformací a podmínky provedených experimentů*

Prekurzor	Označení výsledného vzorku	Podmínky experimentu	
		Max. teplota (°C)	Atmosféra
Iron Oxide 99,99 % (Sigma Aldrich)	IO_SA_600	600*	vzduch
JZ_03	JZ_03_600	600*	syntetický vzduch
NAN_PR	NAN_425	425*	vodík
MECH	MECH_600	600**	vodík

\* Každých 25 °C byl měřen difrakční záznam. Délka načítání záznamu byla 10 min.

\*\* Každých 20 °C byl měřen difrakční záznam. Délka načítání záznamu byla 5 min.

Vzorky maghemitu NAN\_PR a magnetitu JZ\_03 byly dále použity k termicky indukované redukční, respektive oxidační syntéze nestechiometrických magnetitů a ke studiu možností reverzibility strukturních přechodů. Vzorek maghemitu MECH (syntéza viz kapitola 2.2.1) byl dále využit k termicky indukované syntéze nanokrystalického magnetitu.

Konkrétní podmínky syntézy vycházejí z dále prezentovaných výsledků a napomáhají k pochopení průběhu strukturních transformací, a proto tvoří součást kapitoly 3.3.

## 3 Výsledky a diskuze

### 3.1 Možnosti identifikace magnetitu a maghemitu pomocí XRD

Vzhledem k izostrukturnosti magnetitu a maghemitu, a tudíž téměř identickým difrakčním záznamům, nelze provést jednoznačnou identifikaci fází prostým porovnáním difrakčních záznamu s databází. Absence  $\text{Fe}^{2+}$  a přítomnost vakancí ve struktuře maghemitu způsobuje kontrakci základní buňky struktury měřitelnou snížením velikosti mřížkového parametru v porovnání s magnetitem. V případě nanokrystalických fází jsou ovšem difrakce příliš široké na to, aby bylo možné přesně stanovit velikost základní buňky a tudíž identifikovat dané fáze.

K posouzení možnosti identifikace nanokrystalického magnetitu a maghemitu pomocí XRD byly využity vzorky magnetitů a maghemitů komerčně dostupné i připravené na pracovišti RCPTM UPOL (přehled uveden v *Tab. 2*).

*Tab. 2: Přehled, mřížkové parametry a velikosti koherentních domén (MCL) studovaných vzorků magnetitu a maghemitu*

Fáze	Vzorek	Původ	a (Å)	MCL (nm)
Mgn	Iron Oxide 98%	Sigma Aldrich	8,3959(1)	101
Mgn	Iron Oxide 99,99%	Sigma Aldrich	8,3978(1)	82
Mgn	FDHK7	*	8,3924(3)	29
Mgn	Fepren B610	Precheza	8,3871(2)	59
Mgn	Železitá čerň	Precheza	8,3856(1)	65
Mgn	LAC_29	*	8,3891(2)	35
Mgn	Magnetpigment 345	BASF	8,3953(2)	38
Mgn	JZ_03	*	8,3863(2)	71
Mgh	MECH	*	8,3277(37)	4
Mgh	MH_2	*	8,3484(4)	32
Mgh	NAN_PR	NanoTek	8,3523(22)	29
Mgh	OC54_2	*	8,3547(28)	6
Mgh	R_10	*	8,3461(4)	33

Mgn magnetit

Mgh maghemit

MCL střední velikost koherentních domén (Mean X-Ray Coherence Length)

\* vzorky připravené na pracovišti RCPTM UP Olomouc (viz kapitola 2.2.1)

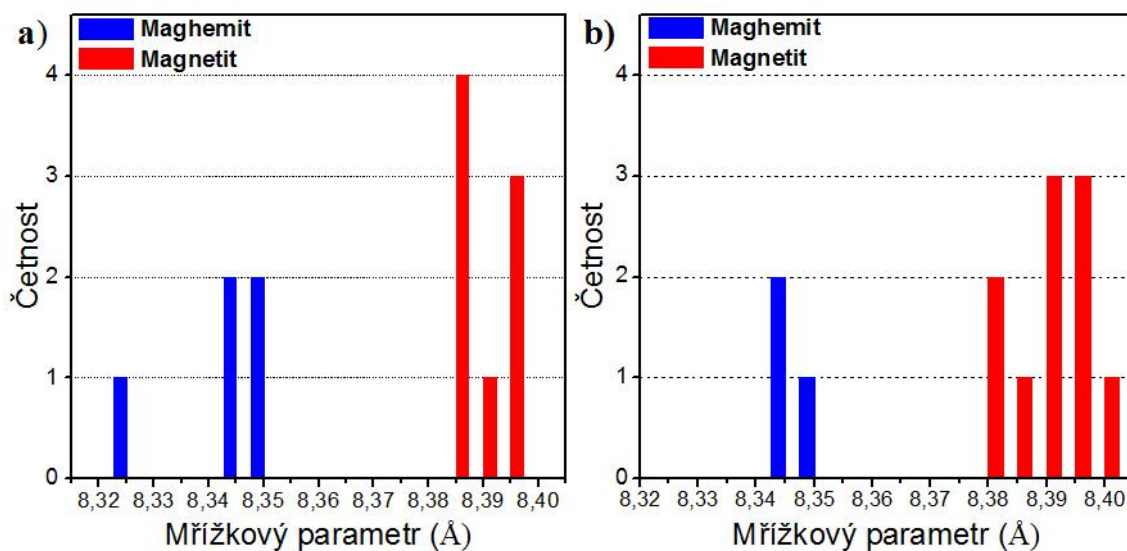
K získání parametrů uvedených v *Tab. 2* bylo provedeno fitování difrakčních záznamů pomocí Rietveldovy analýzy kubickou strukturou magnetitu, respektive maghemitu, s prostorovou grupou  $Fd\bar{3}m$ . S klesající velikostí částic, respektive MCL (v řádu  $10^0\text{ nm}$ ), dochází k rozšíření difrakcí. Rozšíření a asymetrie difrakcí způsobují snížení kvality fitu a nárůst nejistot fitovaných parametrů při provádění Rietveldovy analýzy (viz *Tab. 2*). Velká nejistota ve stanovení velikosti mřížkového parametru vzhledem k velikosti MCL u maghemitu NAN\_PR (*NanoTek*) je způsobena částečnou redukcí symetrie krystalové mříže z kubické na tetragonální (prostorová grupa  $P4_12_12$ ) způsobenou částečným strukturním uspořádáním vakancí. Fitování záznamu oběma strukturami odhalilo 53 % zastoupení fáze s kubickou a 47 % s tetragonální strukturou (viz kapitola 3.3.1).

Velikost mřížkových parametrů fází s MCL > 10 nm je v souladu s literaturou i s ICSD (*Tab. 3*, *Obr. 7*). Identifikace pomocí velikosti mřížkového parametru (*Obr. 7*) se tudíž zdá být spolehlivá pro fáze, které nejsou výrazně nanokrystalické.

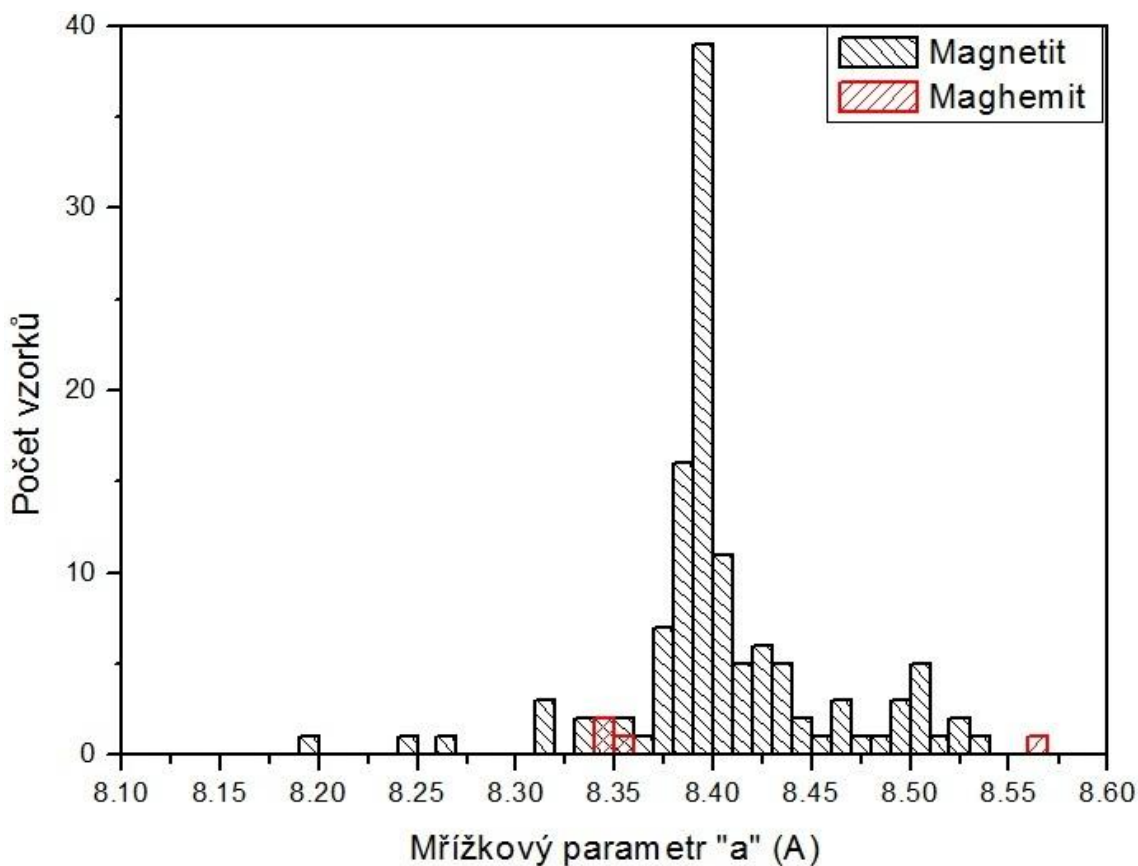
*Obr. 8* prezentující velikost mřížkových parametrů záznamů magnetitu a maghemitu z ICSD ovšem poukazuje na značnou šířku intervalu velikosti mřížkového parametru zvláště pro magnetit. Široký interval velikosti mřížkových parametrů je způsoben nejen různými podmínkami při měření difrakčních záznamů (např. teplota a tlak), ale také stechiometrií a kationtovými substitucemi ve struktuře studovaných vzorků magnetitu a maghemitu. Přítomnost kationových substitucí ve struktuře magnetitu a maghemitu přináší při identifikaci určitou nejistotu způsobenou možností ovlivnění velikosti mřížkového parametru substitucemi a následnou nesprávnou identifikací na základě jeho velikosti.

*Tab. 3: Velikosti mřížkových parametrů vybraných záznamů magnetitu a maghemitu z ICSD*

Magnetit				Maghemit	
Kód v ICSD	a (Å)	Kód v ICSD	a (Å)	Kód v ICSD	a (Å)
26410	8,3941	82454	8,4030	44517	8,3500
49549	8,3969	158504	8,3950	79196	8,3474
64829	8,3930	159961	8,3811	87119	8,3457
68182	8,3878	162349	8,3967		
77756	8,3810	249047	8,3942		



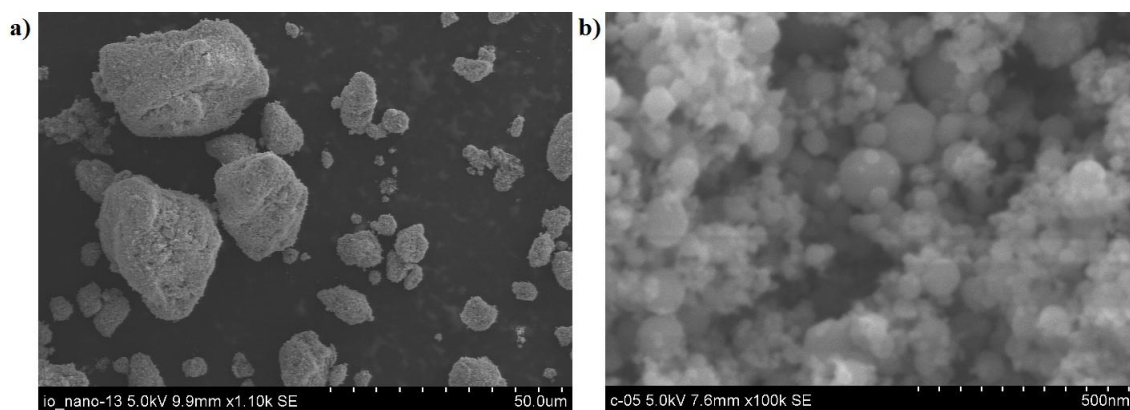
Obr. 7: a) Četnost studovaných vzorků v závislosti na velikosti mřížkového parametru; b) Četnost vybraných vzorků z ICSD v závislosti na velikosti mřížkového parametru



Obr. 8: Četnost záznamů magnetitu a maghemitu z ICSD v závislosti na velikosti mřížkového parametru (převzato z [67])

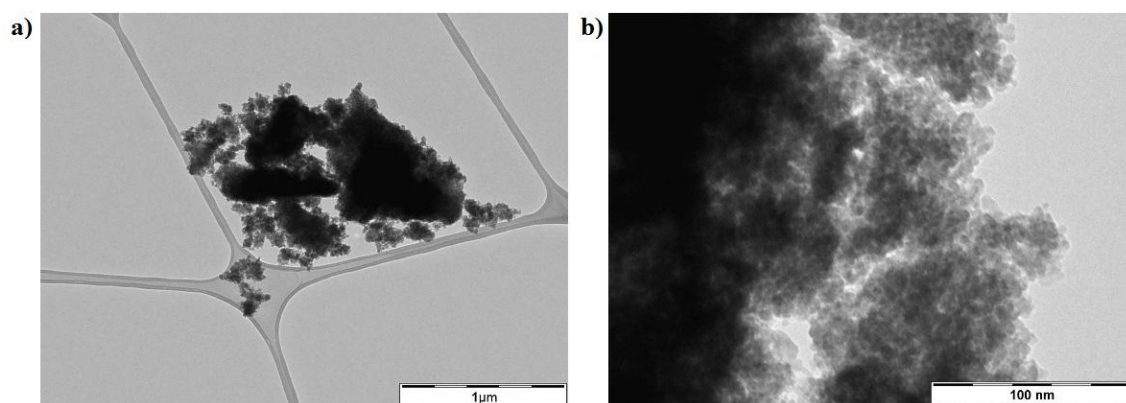
### 3.2 Charakterizace vybraných výchozích vzorků

Vzorek maghemitu *NAN\_PR* je tvořen kulovitými částicemi s širokou velikostní distribucí (10 – 100 nm) tvořících až 30  $\mu\text{m}$  velké shluky, jak je patrné z *Obr. 9a,b* pořízených pomocí SEM. V difrakčním záznamu byl identifikován maghemit s kubickou i tetragonální strukturou (podrobněji se problematice strukturní charakterizace věnuje kap. 3.4.1).



*Obr. 9a,b: Snímky vzorku NAN\_PR pořízené pomocí SEM*

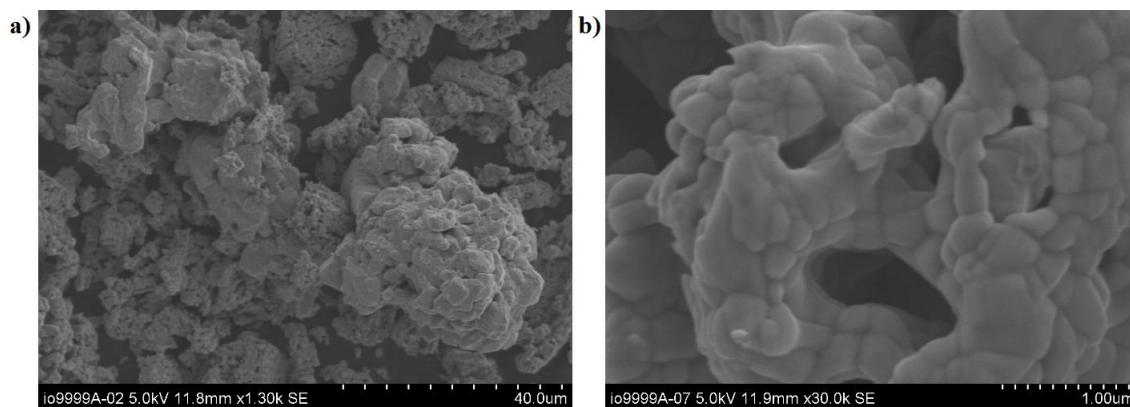
Mechanochemicky připravený maghemit MECH [65] je tvořen částicemi kulovitého tvaru o velikosti 4 – 6 nm (viz *Obr. 10a,b* z TEM). Velikost mřížkového parametru byla pomocí Rietveldovy analýzy stanovena na  $a = 8,3277(37)$  Å. Velikost částic, respektive střední velikost koherentních domén způsobují výrazné rozšíření difrakcí, které značně omezuje možnosti identifikace fází v difrakčním záznamu tohoto vzorku (obzvláště rozlišení magnetitu a maghemitu – viz kap. 3.1).



*Obr. 10a,b: Snímky vzorku MECH pořízené pomocí TEM*

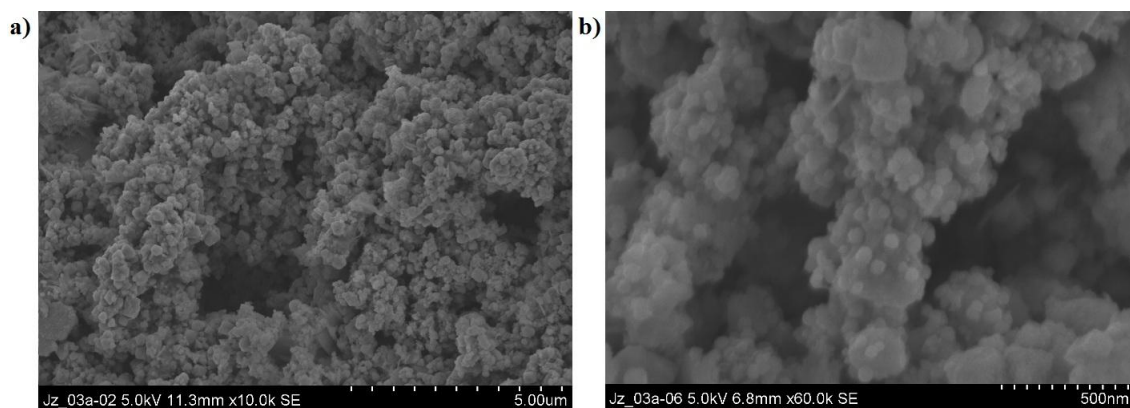


Morfologie částic ve vzorku magnetitu *Iron Oxide 99,99 % (Sigma Aldrich)* je patrná ze snímků pořízených pomocí SEM (*Obr. 11a,b*). Částice o velikosti 300 – 500 nm tvoří shluky přibližně 30  $\mu\text{m}$  velké. V difrakčním záznamu byl identifikován v majoritním množství magnetit ( $a = 8,3978(1) \text{ \AA}$ ) s příměsí elementárního železa (2 hmotnostní %, množství stanovené pomocí Rietveldovy analýzy).



*Obr. 11a,b: Snímky vzorku Iron Oxide 99,99 % (Sigma Aldrich) pořízené pomocí SEM*

V difrakčním záznamu vzorku magnetitu JZ\_03 byl v majoritním množství identifikován magnetit s velikostí mřížkového parametru  $a = 8,3863(2) \text{ \AA}$  obsahující malé množství elementárního železa z prekursorové fáze. Identifikované nečistoty – oxid křemičitý a síran barnatý – pocházejí z materiálu použitého k syntéze elementárního železa (viz kapitola 3.1). Materiál je tvořen částicemi o velikosti 40 – 300 nm (*Obr. 12a,b*).

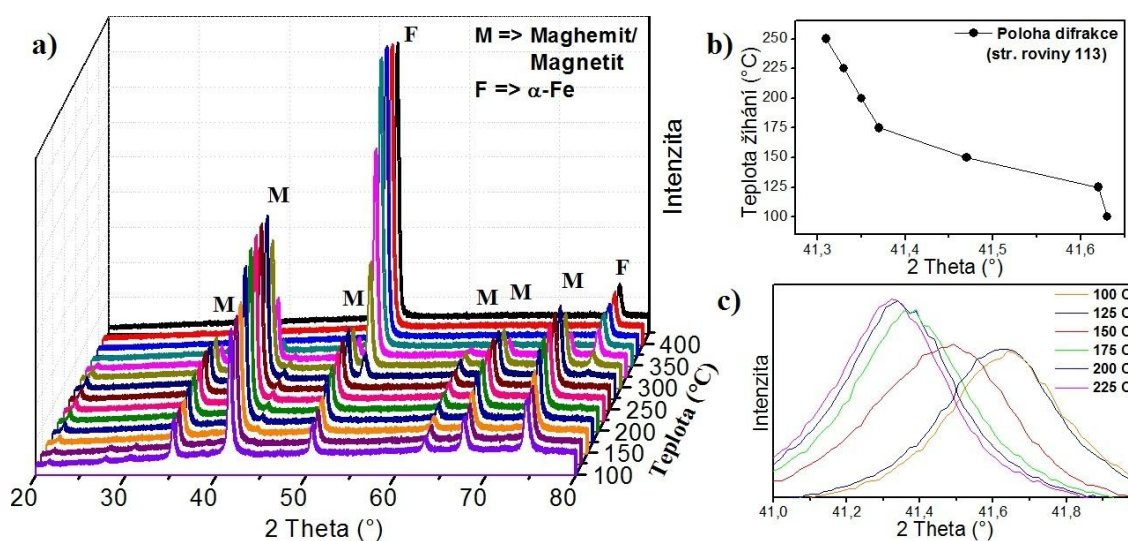


*Obr. 12a,b: Snímky vzorku JZ\_03 pořízené pomocí SEM*

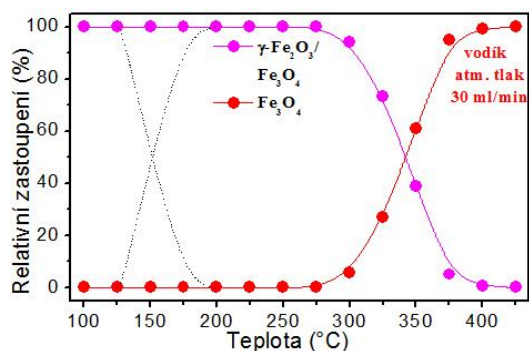
### 3.3 Strukturální transformace mezi magnetitem a maghemitem

#### 3.3.1 Redukční fázové přechody

Pro tyto experimenty byly použity vzorky maghemitu NAN\_PR a MECH. Na Obr. 13a lze pozorovat změny v difrakčních záznamech vzorku NAN\_PR získaných v průběhu zahřívání vzorku. Posun difrakčních maxim (Obr. 13b,c) vlivem tepelné dilatace základní buňky struktury je v případě redukčních fázových přechodů podpořen také posunem způsobeným zvětšením základní buňky struktury reprezentujícím redukcí části ( $1/3$ )  $\text{Fe}^{3+}$  (iontový poloměr pro oktaedrické pozice  $0,65 \text{ \AA}$  [68]) na  $\text{Fe}^{2+}$  (iontový poloměr  $0,78 \text{ \AA}$  [68]). Přejed maghemitu v magnetit lze v prvním přiblížení stanovit z polohy difrakčního maxima od strukturální roviny 113. Z Obr. 13b,c lze usuzovat, že k majoritní změně (tzn. redukcí) dochází v intervalu teplot  $125 - 175 \text{ }^\circ\text{C}$ . Při teplotě  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  je transformace z pohledu RTG práškové difrakce již zcela ukončena. Od teploty  $275 \text{ }^\circ\text{C}$  začíná docházet k redukcí magnetitu na elementární železo ( $\alpha\text{-Fe}$  s kubickou bcc strukturou). Redukce je ukončena při teplotě  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (Obr. 14), kdy je v difrakčním záznamu identifikováno pouze elementární železo.

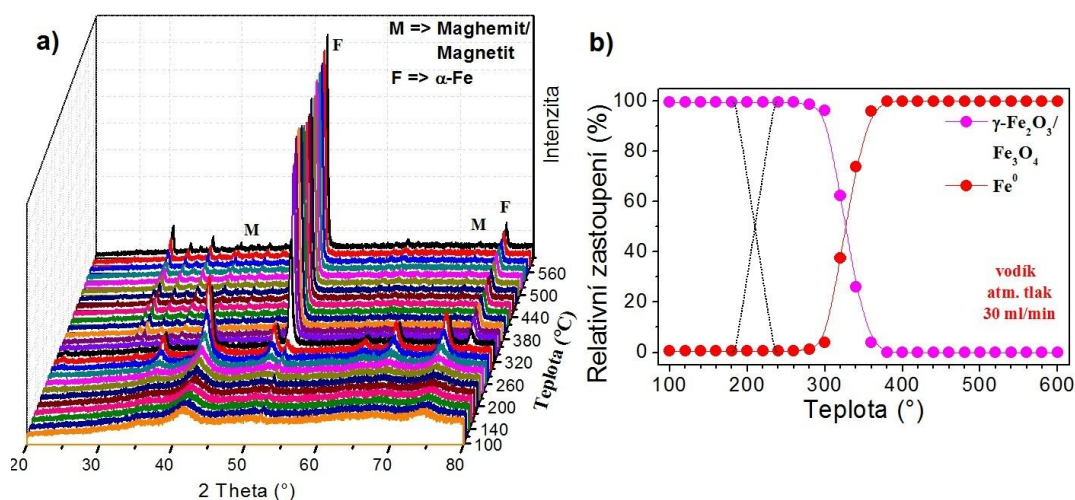


Obr. 13: a) Změny v difrakčních záznamech vzorku NAN\_PR měřených v průběhu zahřívání; b) Posun polohy difrakce na strukturální rovině 113 reprezentující tepelnou dilataci a redukcí maghemitu na magnetit; c) Difrakce na strukturálních rovinách 113 v průběhu zahřívání vzorku NAN\_PR



Obr. 14: Změny ve fázovém zastoupení v průběhu zahřívání vzorku NAN\_PR v redukčních podmínkách; tečkovanými čarami je naznačen přechod maghemitu v magnetit, ovšem přesné kvantitativní vyjádření průběhu transformace není z in-situ experimentů možné

Na Obr. 15a jsou prezentovány změny difrakčních záznamů vzorku MECH získaných v průběhu žhání vzorku. Difrakční záznamy nevykazují až do teploty 180 °C žádné pozorovatelné změny. Transformace maghemitu na magnetit pravděpodobně probíhá v intervalu teplot 180 – 220 °C, kdy lze pozorovat posun poloh difrakčních maxim. Výraznou rekrystalizaci materiálu projevující se zužováním difrakcí lze pozorovat od teploty 220 °C až do počátku redukce na elementární železo při teplotě 320 °C. Ukončení procesu redukce při teplotě 380 °C lze určit z Obr. 15b prezentujícího vývoj zastoupení fází v závislosti na teplotě žhání. Difrakční maxima pozorovaná při vyšších teplotách (od 320 °C) v rozmezí úhlu  $2\theta$  30 – 40° (Obr. 15a) pocházejí od držáku vzorku a vznikají v důsledku úbytku množství materiálu v průběhu redukčních procesů.

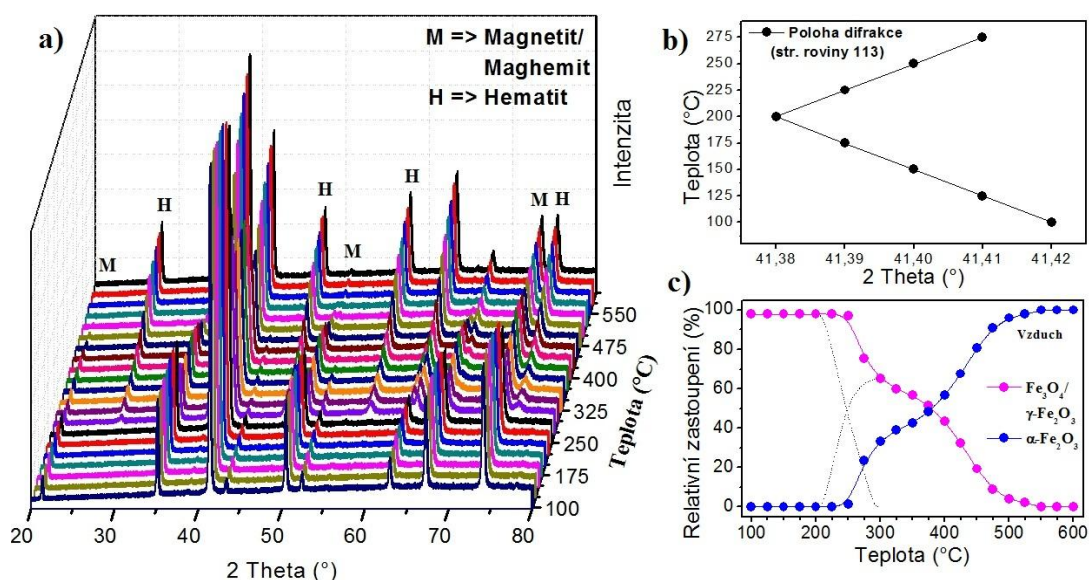


Obr. 15: a) Změny v difrakčních záznamech vzorku MECH měřených v průběhu zahřívání v redukčních podmínkách; b) Změny ve fázovém zastoupení vzorku MECH v průběhu zahřívání v redukčních podmínkách, tečkovanými čarami je naznačen přechod maghemitu v magnetit, ovšem přesné kvantitativní vyjádření průběhu transformace není z in-situ experimentů možné

### 3.3.2 Oxidační fázové přechody

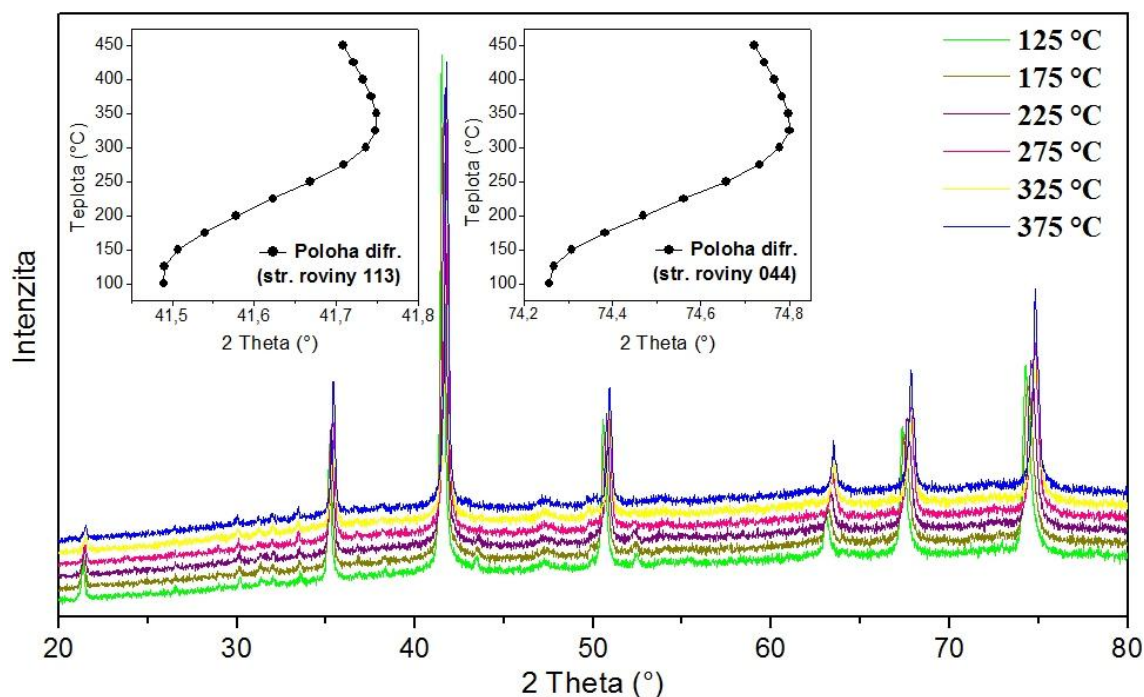
Pro tyto experimenty byly použity vzorky magnetitu *Iron Oxide 99,99 % (Sigma Aldrich)* a JZ\_03. Změny v difrakčních záznamech vzorku *Iron Oxide 99,99 % (Sigma Aldrich)* získaných v průběhu žihání vzorku jsou znázorněny na *Obr. 16a*. Oxidace magnetitu na maghemit je patrná z grafu na *Obr. 16b*, který znázorňuje detail polohy difrakčního maxima od strukturní roviny 113. Dilatace základní buňky narůstající s rostoucí teplotou se v difrakčních záznamech projevuje posunem difrakčních maxim směrem k nižším hodnotám úhlu  $2\theta$ . V intervalu teplot 200 – 250 °C dochází k změně trendu posunu difrakčního maxima, což lze interpretovat jako kontrakci základní buňky struktury způsobenou zmenšením velikosti iontových poloměrů atomů železa při oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  (iontový poloměr 0,78 Å [68]) na  $\text{Fe}^{3+}$  (iontový poloměr pro oktaedrické pozice 0,65 Å [68]) ve struktuře magnetitu.

Přesné určení teploty ukončení oxidace magnetitu na maghemit není z difrakčních záznamů možné stanovit, protože při teplotě 275 °C začíná docházet k dalšímu fázovému přechodu, a to na hematit. K úplné oxidaci příměsi elementárního železa dochází při teplotě 400 °C. S rostoucí teplotou narůstá zastoupení hematitu (*Obr. 16c*) a při teplotě nad 575 °C představuje hematit jedinou fázi identifikovanou v difrakčních záznamech.



*Obr. 16:* a) Změny v difrakčních záznamech vzorku *Iron Oxide 99,99 % (Sigma Aldrich)* měřených v průběhu zahřívání v oxidačních podmínkách; b) Poloha difrakčních maxim difrakcí od strukturních rovin 113 v závislosti na teplotě žihání; c) Změny ve fázovém zastoupení v průběhu zahřívání vzorku *Iron Oxide 99,99 % (Sigma Aldrich)* v oxidačních podmínkách, tečkovaně je naznačen přechod magnetitu v maghemit, ovšem přesně kvantitativní vyjádření průběhu transformace není z *in-situ* experimentů možné

V difrakčním záznamu vzorku JZ\_03 nejsou patrné žádné změny související s jiným přechodem než magnetit – maghemit. Průběh fázové transformace magnetitu v maghemit provázený kontrakcí základní buňky (*Obr. 17*) a tudíž posunem difrakčních maxim k vyšším hodnotám úhlu  $2\theta$  je znázorněn na *Obr. 17* a probíhá v intervalu teplot 125 – 350 °C. Další změny difrakčních záznamů jsou způsobeny dilatací materiálu vlivem nárůstu teploty.



*Obr. 17: Transformace magnetitu na maghemit během zahřívání vzorku JZ\_03 v syntetickém vzduchu*

### 3.3.3 Syntéza nestechiometrických magnetitů

#### Termicky indukovaná redukce maghemitu

Podmínky syntézy uvedené v *Tab. 4* byly odvozeny z dynamické HT-XRD v intervalu 125 – 200 °C (vzorek NAN\_06 prezentovaný v *Tab. 4* a na *Obr. 18a*). Vzorky byly nejprve zahřáty na 125 °C (s nárůstem 40 °C/min), následně probíhalo každých 5 °C měření difrakčních záznamů s nárůstem teploty až po maximální zvolenou teplotu (*Tab. 4*). Časové profily experimentů jsou prezentovány na *Obr. 18a*.

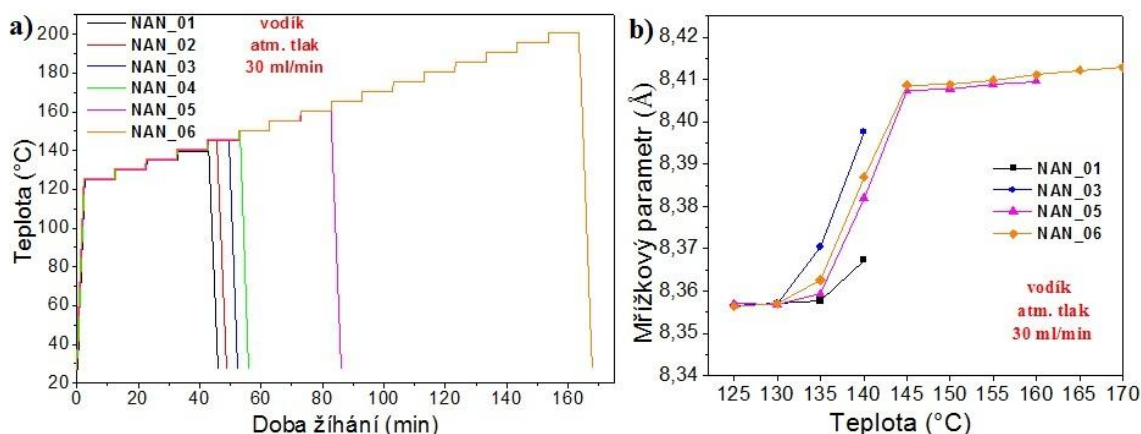
Tab. 4: Podmínky přípravy nestechiometrických magnetitů termickou redukcí maghemitu NAN\_PR a techniky využití k následné charakterizaci připravených fází

Označení vzorku	Podmínky syntézy		Metody charakterizace		
	Max. tepl. (°C)	Nárůst od 125 °C (°C/min)	XRD	RT-MS	SQUID
NAN_PR	---	---	+	+	+
NAN_01	145	0,50	+	+	+
NAN_02	145	0,46	+	-	-
NAN_03	145	0,43	+	+	+
NAN_04	150	0,50	+	-	-
NAN_05	160	0,43	+	+	+
NAN_06	200	0,47	+	+	+

Výhodou *in-situ* přístupu ke studiu přípravy nestechiometrických magnetitů je možnost pozorovat změny v difrakčních záznamech (a tím i velikosti mřížkového parametru) způsobené redukcí atomů Fe<sup>3+</sup> ve spinelové struktuře studovaných fází v průběhu žhání vzorku. Detailní pozorování syntézy poskytlo nejen zpřesňující ale i zcela nové informace týkající se teploty a reprodukovatelnosti fázového přechodu.

Na Obr. 18b je znázorněn vývoj velikosti mřížkových parametrů vybraných vzorků v průběhu syntézy. Při zpracování difrakčních záznamů z *in-situ* experimentů Rietveldovou analýzou vykazují fitované parametry větší nejistoty než parametry difrakčních záznamů měřených při pokojové teplotě za stejných podmínek (rozsah úhlu 2θ, čas načítání záznamu). Příčinou jsou mimo jiné dynamické změny v systému (probíhající transformace) během postupného načítání difrakčního záznamu. Změna velikosti mřížkového parametru způsobená dilatací základní buňky struktury rostoucí teplotou je v prezentovaném rozmezí teplot téměř zanedbatelná.

Detailní pozorování průběhu redukce maghemitu nám dovolilo posunout spodní hranice teplotního intervalu strukturního přechodu na 130 °C. K masivní redukci systému dochází v intervalu teplot 135 – 145 °C. Při vyšších teplotách dochází již k minimálním změnám velikostí mřížkových parametrů. To může ukazovat na pozvolný doběh redukce Fe<sup>3</sup> ve struktuře magnetitu, případně na přeuspořádání (nebo vyhojení) defektů.



Obr. 18: a) Profily vysokoteplotních experimentů využitých k syntéze nestechiometrických magnetitů termickou redukcí maghemitu NAN\_PR; b) Velikosti mřížkových parametrů stanovené z in-situ experimentů přípravy nestechiometrických magnetitů provedených v RTG práškovém difraktometru

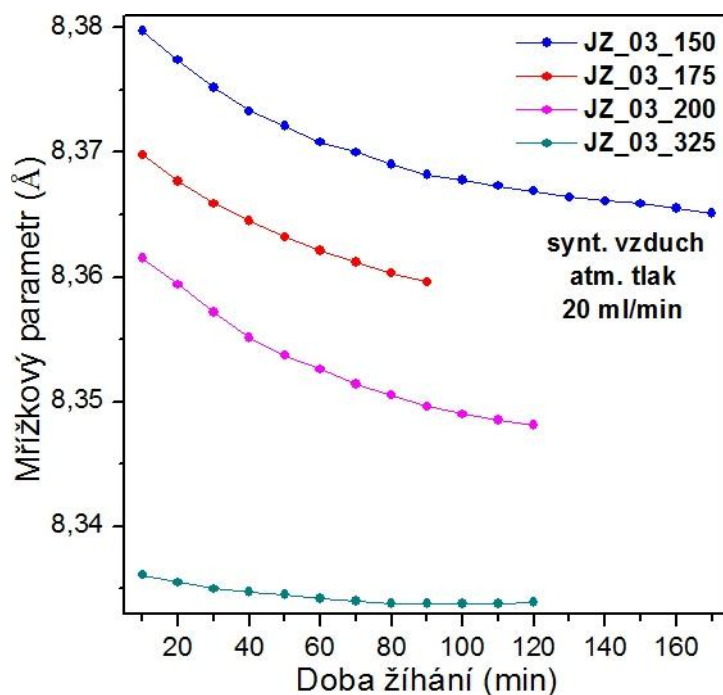
### Termicky indukovaná oxidace magnetitu

Podmínky syntézy uvedené v Tab. 5 byly odvozeny z kapitoly 3.3.2. Syntéza byla provedena izotermicky s nárůstem teploty 40 °C/min na požadovanou teplotu.

Tab. 5: Podmínky přípravy nestechiometrických magnetitů termickou oxidací magnetitu JZ\_03 a techniky použité k následné charakterizaci připravených fází

Vzorek	Podmínky syntézy		Metody charakterizace		
	Max. tepl. (°C)	Doba setrvání (min)	XRD	RT-MS	SQUID
JZ_03	---	---	+	+	+
JZ_03_150	150	170	+	+	+
JZ_03_175	175	90	+	+	+
JZ_03_200	200	120	+	+	+
JZ_03_325	325	120	+	+	+

Na Obr. 19 je prezentován vývoj velikosti mřížkových parametrů v průběhu syntézy vzorků. Lze pozorovat vliv teploty, při níž byla syntéza provedena (zahřívání na vyšší teploty trvá déle a poskytuje tak více času k oxidaci před samotným měřením difrakčních záznamů), na rychlost oxidace v průběhu načítání prvního difrakčního záznamu (10 min od dosažení požadované teploty) projevující se výrazně odlišnými hodnotami velikosti mřížkového parametru již po 10 min syntézy, jak je patrné z Obr. 19.



Obr. 19: Vývoj velikosti mřížkových parametrů stanovených z difrakčních záznamů v průběhu izotermické přípravy nestechiometrických magnetitů termickou oxidací magnetitu JZ\_03

### 3.3.4 Syntéza nanokrystalického magnetitu

Syntéza nanokrystalického magnetitu byla provedena izotermickým žiháním při teplotě 200 °C po dobu 80 min v redukčních podmínkách vodíku. Syntetizovaný vzorek byl následně charakterizován pomocí RTG práškové difrakce za pokojové teploty a nízkoteplotní Mössbauerovy spektroskopie.

Syntetizovaný vzorek (označení MECH\_200\_Air) byl uchováván a charakterizován v atmosférických podmínkách vzduchu. K eliminaci možné vzdušné oxidace v průběhu uchování a následné charakterizaci vzorku po syntéze byl experiment za stejných podmínek zopakován a syntetizovaný vzorek byl uchováván a charakterizován v inertní atmosféře dusíku (označení MECH\_200\_N).

Z difrakčních záznamů pořízených během *in-situ* monitorování redukce takto nanokrystalického vzorku magnetitu je obtížné z důvodů šířky difrakcí stanovit velikost mřížkového parametru. V průběhu žihání lze pozorovat posun polohy difrakčních maxim směrem k nižším úhlům, který zřejmě reprezentuje nárůst velikosti mřížkového parametru vlivem redukce  $\text{Fe}^{3+}$  na  $\text{Fe}^{2+}$ .



### 3.3.5 Syntéza fází ke studiu reverzibility přechodů

Podmínky možné reverzibility oxidačně – redukčních procesů a následné syntézy byly stanoveny z výsledků prezentovaných v kapitolách 3.3.1 a 3.3.2. Ke studiu reverzibility transformačních procesů byly využity vzorky maghemitu NAN\_PR a magnetitu JZ\_03. V *Tab. 6* jsou uvedeny podmínky experimentů. Redukční transformační procesy byly studovány dynamicky s prudkým nárůstem teploty (40 °C/min) na 125 °C a dalším nárůstem dle *Tab. 6*. Oxidační transformační procesy byly studovány izotermicky v případě vzorku NAN\_REV s počátečním nárůstem teploty 2,35 °C/min (v intervalu 125 – 200 °C), respektive 40 °C/min v případě vzorku JZ\_03. Následná charakterizace syntetizovaných vzorků byla provedena pomocí RTG práškové difrakce a Mössbauerovy spektroskopie.

*Tab. 6: Podmínky syntézy fází využitých ke studiu reverzibility strukturních transformací magnetitu a maghemitu*

Vzorek	Prekurzor	Podmínky syntézy				
			Max. tepl. (°C)	Setrvání (min)	Nárůst (°C/min)	Atmosféra
NAN_REV	NAN_PR	redukce	200	---	0,47	vodík
		oxidace	200	120	2,35	synt. vzduch
JZ_03_REV	JZ_03	oxidace	350	60	40,00	synt. vzduch
		redukce	280	---	0,48	vodík

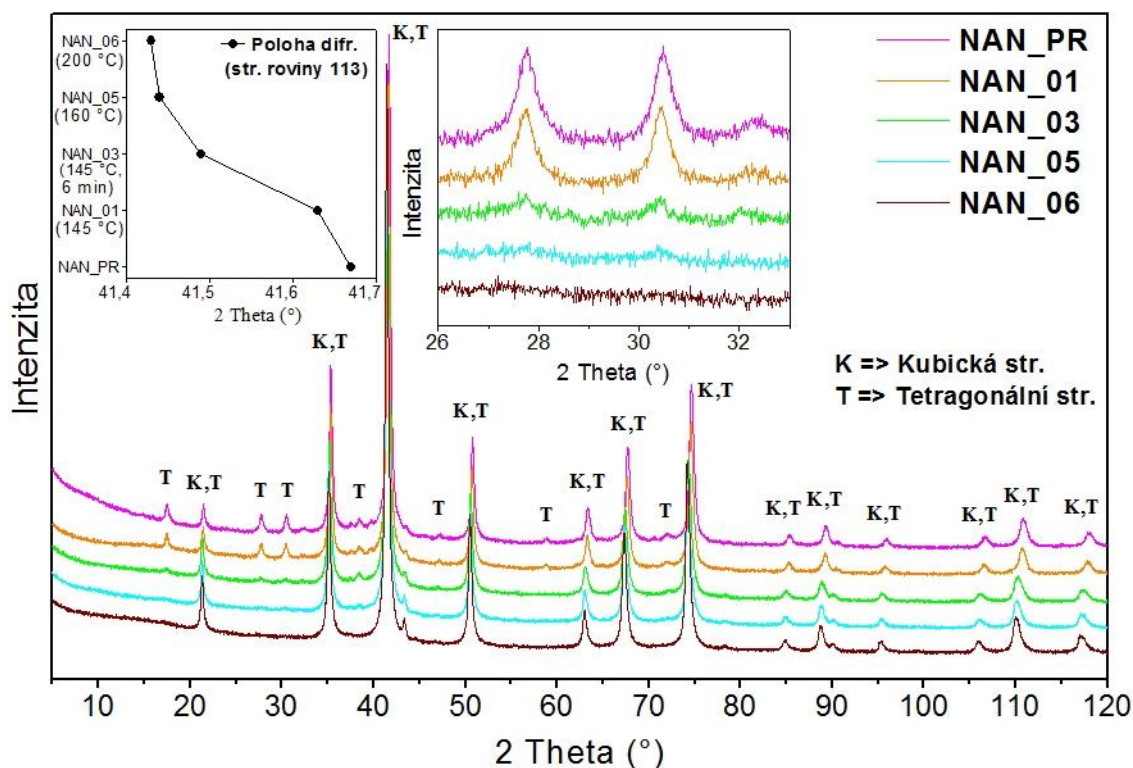
### 3.4 Charakterizace nestechiometrických magnetitů

#### 3.4.1 Nestechiometrické magnetity připravené redukcí maghemitu

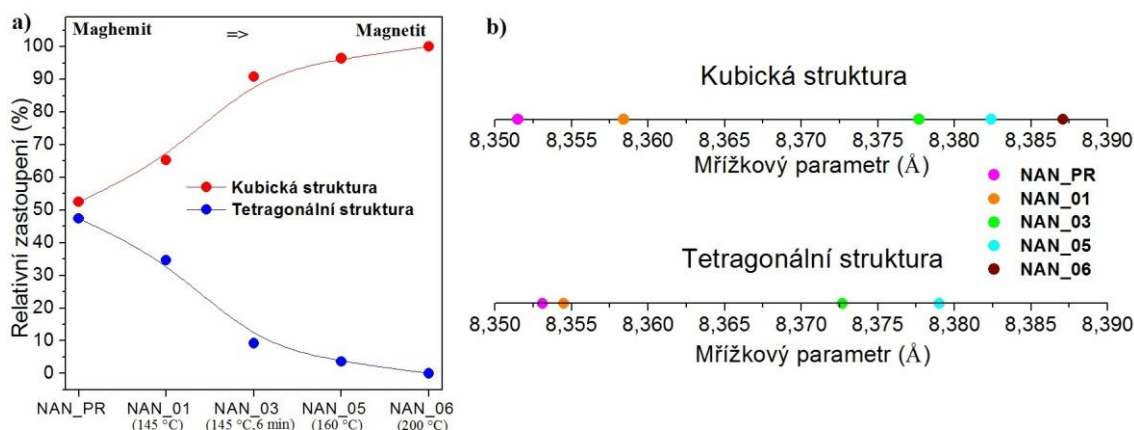
##### XRD

Strukturní charakterizace výsledných připravených fází byla provedena měřením difrakčních záznamů při pokojové teplotě. Difrakční záznamy vzorků NAN\_02 a NAN\_04 vykazují obdobné strukturní vlastnosti jako NAN\_03, respektive NAN\_05, a proto nebyla provedena jejich charakterizace pomocí dalších technik (viz *Tab. 4*).

Ve vzorku NAN\_PR byly pozorovány difrakční maxima příslušející nejen kubické struktuře maghemitu, ale také tetragonální struktuře maghemitu s uspořádanými vakancemi (*Obr. 20*). U všech redukovaných vzorků je s rostoucí teplotou a dobou žíhání patrný trend úbytku tetragonální struktury poukazující na porušení uspořádání a úbytek vakancí korespondující s redukcí a difuzí atomů  $\text{Fe}^{2+}$  ve struktuře v souvislosti s probíhajícím strukturním přechodem v magnetit (*Obr. 20, Obr 21a*).



*Obr. 20: Difrakční záznamy nestechiometrických magnetitů připravených termickou redukcí maghemitu NAN\_PR*



Obr. 21: a) Změny v zastoupení kubické a tetragonální struktury nestechiometrických magnetitů připravených termickou redukcí maghemitu NAN\_PR; b) Velikosti mřížkových parametrů nestechiometrických magnetitů připravených termickou redukcí maghemitu NAN\_PR

Stupeň redukce lze pozorovat na Obr. 20 také z polohy difrakčního maxima difrakcí od strukturních rovin 113. Posun difrakčního maxima směrem k nižším úhlům reprezentuje dilataci základní buňky struktury související s redukcí atomů  $\text{Fe}^{3+}$  (iontový poloměr pro oktaedrické pozice 0,65 Å) na  $\text{Fe}^{2+}$  (iontový poloměr 0,78 Å). Změny ve velikosti mřížkového parametru jsou znázorněny na Obr. 21b a shrnuty v Tab. 7.

Tab. 7: Strukturální parametry nestechiometrických magnetitů připravených termickou redukcí maghemitu NAN\_PR získané z XRD měřené při pokojové teplotě

Vzorek	Kubická struktura (Fd3m)		Tetragonální struktura (P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2)		
	Zast. (%)	a (Å)	Zast. (%)	a (Å)	c (Å)
NAN_PR	53	8,3515(3)	47	8,3531(3)	25,0089(8)
NAN_01	65	8,3584(4)	35	8,3545(2)	25,0457(9)
NAN_03	91	8,3777(3)	9	8,3727(7)	25,1625(23)
NAN_05	96	8,3824(3)	4	8,3790(15)	25,1669(87)
NAN_06	100	8,3871(3)	---	---	---

### Mössbauerova spektroskopie

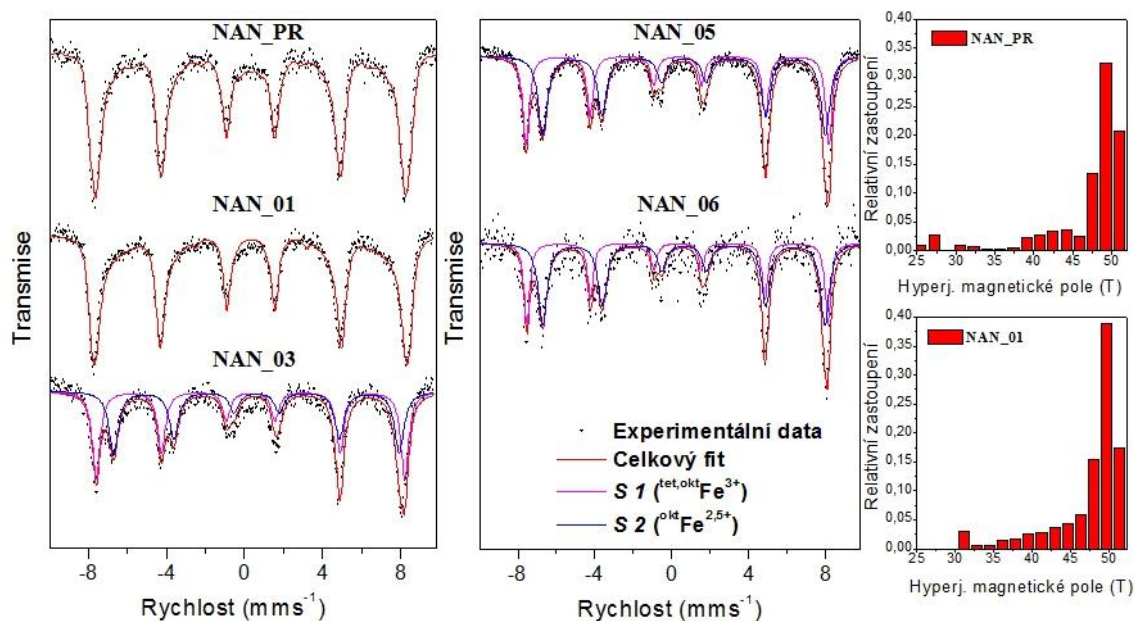
Mössbauerovská spektra vzorků NAN\_PR, NAN\_01, NAN\_03, NAN\_05 a NAN\_06 měřená při pokojové teplotě jsou prezentována na Obr 22 a parametry spekter jsou shrnuty v Tab. 8.

Spektrum maghemitu NAN\_PR měřené při pokojové teplotě bez přítomnosti vnějšího magnetického pole nebylo možné nafitovat pomocí dvou subspekter pat-

řících tetraedrickým a oktaedrickým pozicím atomů Fe z důvodů blízkosti jejich parametrů a vzájemného překrytí [20]. Hodnota izomerního posunu nabitovaného subspektra  $0,32 \text{ mms}^{-1}$  odpovídá přibližně střední hodnotě izomerních posunů subspekter pro tetraedrické a oktaedrické pozice ve struktuře maghemitu [69]. Při fitování byla z důvodů přítomnosti vakancí a tím i neekvivalentního obsazení okolních pozic způsobujících odlišné lokální magnetické vlastnosti jednotlivých atomů Fe použita distribuce velikosti hyperjemného magnetického pole.

Fitování spektra vzorku NAN\_01 bylo provedeno dle modelu uvedeného pro spektrum NAN\_PR. Blízké hodnoty hyperjemných parametrů nedovolily použití fitu pomocí dvou subspekter, což poukazuje na blízkost lokálních magnetických vlastností se vzorkem NAN\_PR.

V dalších spektrech byly zřetelně pozorovány a následně fitovány vždy dvě subspektra (*Tab. 8*). Parametry subspektra *S 2* odpovídají oktaedrickým pozicím atomů železa s efektivní valencí  $\text{Fe}^{2,5+}$ , která je způsobena jevem elektronového přeskočování [46]. Subspektrum *S 1* odpovídá svými parametry tetraedrickým atomům  $\text{Fe}^{3+}$  a dle autorů Gorskiho a Schrerera také oktaedrickým atomům  $\text{Fe}^{3+}$ , které netvoří páry s  $\text{Fe}^{2+}$  a tedy nepatří do *S 1* s efektivní valencí  $\text{Fe}^{2,5+}$  [46]. Trend nárůstu počtu atomů  $\text{Fe}^{2+}$  v oktaedrických pozicích a rostoucí stechiometrie s narůstající dobou a teplotou žíhání se projevuje nárůstem relativní plochy subspektra *S 2*, do kterého pro zachování smíšené valence  $\text{Fe}^{2,5+}$  přispívá také více oktaedrických  $\text{Fe}^{3+}$  z *S 1*. Úbytek oktaedrických atomů  $\text{Fe}^{3+}$  v *S 1* je provázen pozorovatelným zužováním šířky čáry pro tento sextet (*Obr. 22*).



Obr. 22: Mössbauerovská spektra nestechiometrických magnetitů připravených termickou redukcí maghemitu NAN\_PR měřená při pokojové teplotě bez přítomnosti vnějšího magnetického pole; v pravé části obrázku jsou uvedeny distribuce hyperjenného magnetického pole pro vzorky NAN\_PR a NAN\_01

Tab. 8: Parametry Mössbauerovských spekter nestechiometrických magnetitů připravených termickou redukcí maghemitu NAN\_PR měřených při pokojové teplotě bez přítomnosti vnějšího magnetického pole

Vzorek	Subsp.	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	Přiřazení	$x$
NAN_PR	S 1	0,32	-0,01	44,5*	0,41	100	tet, okt Fe <sup>3+</sup>	0
NAN_01	S 1	0,32	0,00	47,0*	0,38	100	tet, okt Fe <sup>3+</sup>	---
NAN_03	S 1	0,31	-0,02	49,1	0,48	53,1	tet, okt Fe <sup>3+</sup>	0,31
	S 2	0,62	-0,01	45,5	0,58	46,9	okt Fe <sup>2,5+</sup>	
NAN_05	S 1	0,30	-0,02	48,9	0,40	43,4	tet, okt Fe <sup>3+</sup>	0,39
	S 2	0,63	0,01	45,7	0,58	56,6	okt Fe <sup>2,5+</sup>	
NAN_06	S 1	0,30	-0,02	48,7	0,35	38,1	tet, okt Fe <sup>3+</sup>	0,45
	S 2	0,63	-0,02	45,6	0,55	61,9	okt Fe <sup>2,5+</sup>	

\* nejpravděpodobnější hodnota  $B_{hf}$

tet tetraedrické pozice

okt oktaedrické pozice

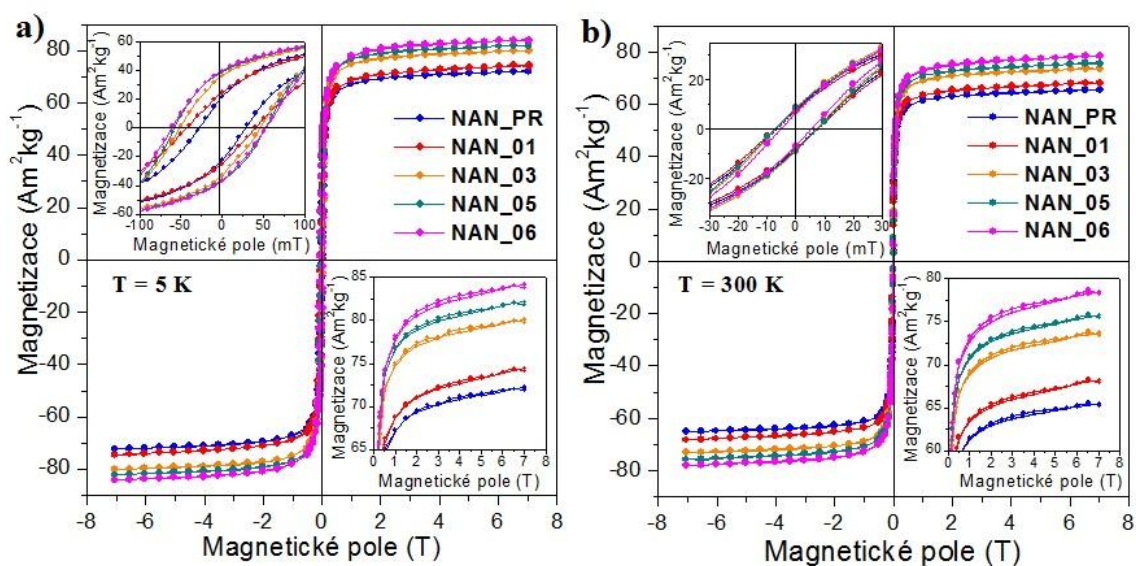
## SQUID

Na Obr. 23a,b jsou prezentovány hysterezní smyčky vzorků NAN\_PR, NAN\_01, NAN\_03, NAN\_05 a NAN\_06 měřené při teplotě 5, respektive 300 K.

Vzhledem k vyšším hodnotám saturační magnetizace mikroskopického („bulkového“) magnetitu oproti maghemitu ( $M_s = 92 - 100 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  pro magnetit,  $M_s = 60 - 80 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  pro maghemit [70]) byl očekáván nárůst saturační magnetizace s rostoucí mírou redukce vzorků. Hodnoty saturační magnetizace prezentované v *Tab. 9* jsou oproti makroskopickému materiálu sníženy vlivem nanočásticového charakteru vzorků. S postupující redukcí byl pozorován trend nárůstu saturační magnetizace v hysterezních smyčkách měřených při teplotě 5 K (*Obr. 23a*) i 300 K (*Obr. 23b*).

Hodnoty saturační magnetizace vzorků NAN\_PR a NAN\_01 jsou si navzájem velice blízké (*Tab. 9*), což obdobně jako u Mössbauerovských spekter poukazuje na blízkost magnetických vlastností takto připravených vzorků.

S rostoucí mírou redukce vzorků lze pozorovat narůstající nesymetričnost hysterezních smyček měřených při teplotě 5 K, projevující se v hodnotách remanentní magnetizace a koercitivity (*Tab. 9*). Nesymetričnost je typicky projevem působení výměnných interakcí mezi magneticky uspořádanými jádry a magneticky neuspořádanými povrchovými vrstvami nanočástic. Pozorování tohoto jevu by mohlo poukazovat na existenci „Core-Shell“ charakteru námi studovaných částic, kdy redukce neprobíhá homogenně v celém objemu částic, ale postupuje od povrchu do středu částic. Následkem toho mají jádra částic jiné magnetické uspořádání (případně uspořádání vakancí) než povrch částic.

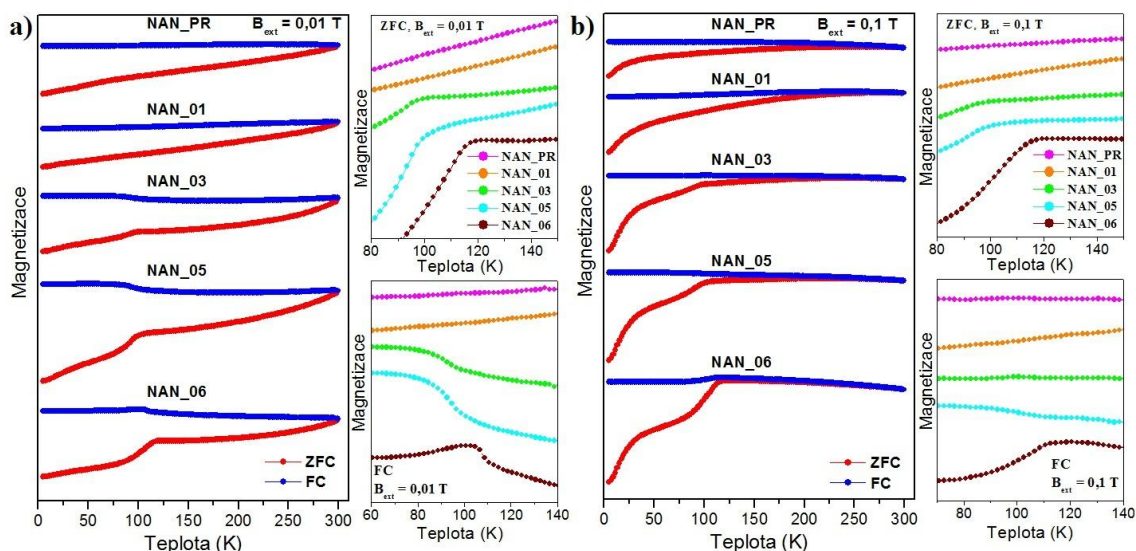


*Obr. 23: Hysterezní smyčky nestechiometrických magnetitů připravených termickou redukcí maghemitu NAN\_PR měřené při teplotě a) 5 K, b) 300 K*

Tab. 9: Parametry hysterezních smyček nestechiometrických magnetitů připravených termickou redukcí maghemitu NAN\_PR měřených při teplotě 5, respektive 300 K

Vzorek	Tepl.	Ms-	Ms+	Mr-	Mr+	Hc-	Hc+
	(K)	$(\text{Am}^2\text{kg}^{-1})$				(mT)	
NAN_PR	5	-72,26	72,27	-22,32	21,75	-27,96	27,61
NAN_01		-74,46	74,40	-25,02	24,75	-43,06	39,42
NAN_03		-80,04	80,06	-33,33	36,23	-51,28	45,38
NAN_05		-82,13	82,10	-36,42	39,32	-57,60	52,18
NAN_06		-84,14	84,16	-36,71	39,90	-61,35	52,80
NAN_PR	300	-65,11	65,44	-8,31	8,33	-6,86	6,85
NAN_01		-68,23	68,22	-8,05	8,07	-7,47	7,42
NAN_03		-73,09	73,68	-9,15	9,11	-7,13	7,10
NAN_05		-75,77	75,74	-8,91	8,89	-7,45	7,43
NAN_06		-77,95	78,46	-6,93	6,94	-5,35	5,33

Obr. 24a,b prezentuje ZFC-FC křivky (křivky teplotní závislosti magnetizace měřené po vychlazení bez vnějšího magnetického pole – ZFC, respektive ve vnějším magnetickém poli – FC) ve vnějším magnetickém poli 0,01 T, respektive 0,1 T. Magnetizační křivky vzorků NAN\_PR a NAN\_01 nevykazují žádné pozorovatelné změny, což opět poukazuje na blízkost magnetických vlastností. Teplota Verweyova přechodu ( $T_V$ ), který se v magnetizačních křivkách projevuje zlomem, je výrazně ovlivněna velikostí a hlavně nestechiometrií studovaných částic [71]. Nepozorování Verweyova přechodu u vzorku NAN\_01 je zřejmě způsobeno redukcí  $T_V$  vlivem výrazné nestechiometrie systému na velice nízkou hodnotu (pod 5 K). U více redukovaných vzorků (NAN\_03, NAN\_05, NAN\_06) lze již zlom příslušející Verweyovu přechodu v ZFC křivce pozorovat. S rostoucí mírou redukce a tím i stechiometrie systému dochází k posunu  $T_V$  z teploty 95 °C u vzorku NAN\_03 na hodnotu 120 °C u vzorku NAN\_06.



Obr. 24: ZFC-FC křivky nestechiometrických magnetitů připravených termickou redukcí maghemitu NAN\_PR měřené ve vnějším magnetickém poli a) 0,01 T, b) 0,1 T

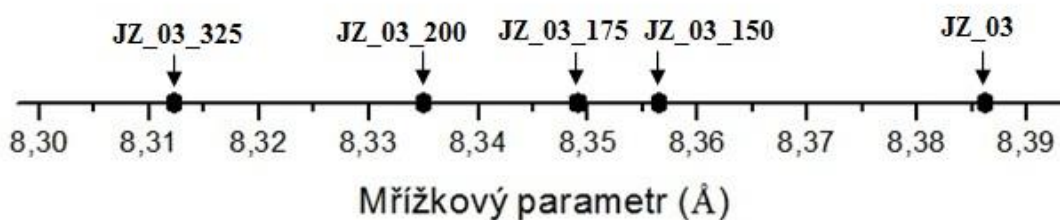
### 3.4.2 Nestechiometrický magnetit a maghemit připravený částečnou oxidací magnetitu

#### XRD

V difrakčních záznamech nestechiometrických magnetitů připravených z prekursoru JZ\_03 měřených při pokojové teplotě lze pozorovat kromě procesu oxidace magnetitu na maghemit také proces oxidace příměsi elementárního železa probíhající při tepelném zpracování vzorků nad teplotou 175 °C. Difrakce příslušející ostatním příměsím vyskytujícím se v prekursoru JZ\_03 (viz kap. 3.2) zůstávají v difrakčních záznamech beze změn.

V difrakčních záznamech všech vzorků byl identifikován magnetit (respektive maghemit) pouze s kubickou strukturou (prostorová grupa  $Fd\bar{3}m$ ). Pozorován byl výrazný pokles velikosti mřížkového parametru z hodnoty  $a = 8,3863(2) \text{ \AA}$  u prekursoru JZ\_03 až na hodnotu  $a = 8,3123(2) \text{ \AA}$  (Tab. 10) pro vzorek JZ\_03\_325 (maghemit má typicky  $a = 8,35 \text{ \AA}$  [16, 17]). Velikosti mřížkových parametrů stanovené pomocí Rietveldovy analýzy jsou prezentovány na Obr. 25 a shrnuty v Tab. 10.





Obr. 25: Srovnání velikosti mřížkových parametrů nestechiometrických magnetitů připravených termickou oxidací magnetitu JZ\_03

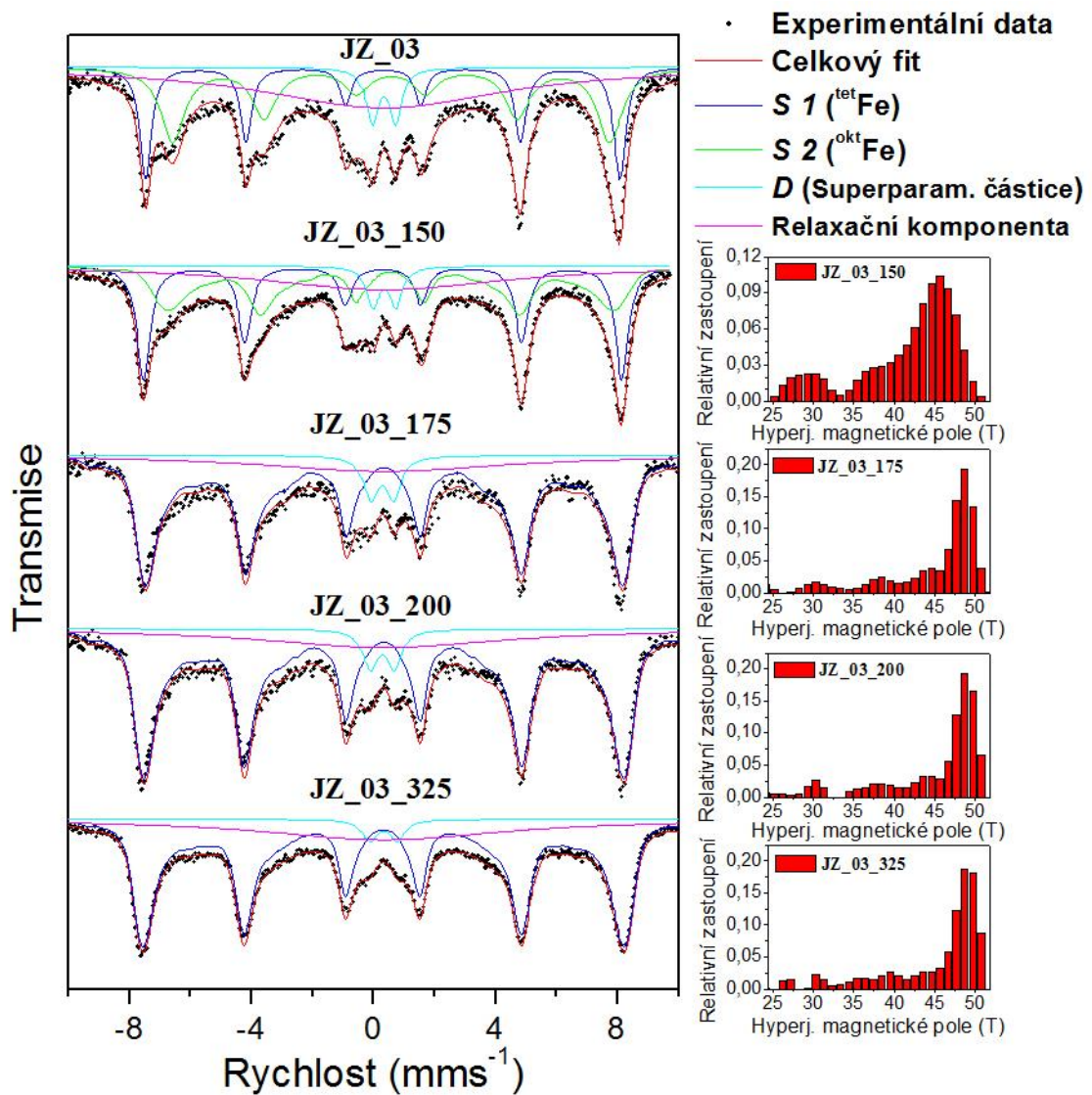
Tab. 10: Strukturální parametry nestechiometrických magnetitů a maghemitů připravených termickou oxidací magnetitu JZ\_03 získané z XRD při pokojové teplotě

Vzorek	a (Å)	Vzorek	a (Å)
JZ_03	8,3863(2)	JZ_03_200	8,3351(2)
JZ_03_150	8,3565(2)	JZ_03_325	8,3123(2)
JZ_03_175	8,3491(2)		

### Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerovská spektra nestechiometrických magnetitů připravených termicky indukovanou oxidací magnetitu jsou prezentována na Obr. 26, parametry spekter jsou shrnuty v Tab. 11. Koexistence dubletu (*D*) a sextetů (*S 1*, *S 2*) poukazuje na určitou velikostní distribuci částic. Relaxační komponenta fitovaná jako singlet (*SG*) reprezentuje částice, které se nacházejí v blízkosti zablokovaného stavu a doba potřebná k překlopení jejich magnetizace mezi snadnými směry magnetizace je srovnatelná s charakteristickou dobou měření Mössbauerovy spektroskopie ( $10^{-8}$  s) [72, 73].

U všech připravených vzorků byla při fitování využita distribuce hyperjemného magnetického pole, která reprezentuje neekvivalentní magnetické okolí atomů železa v oktaedrických pozicích způsobené generací vakancí k zachování elektrické neutrality při oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$  ve struktuře magnetitu (maghemitu). Ve spektrech vzorků JZ\_03\_175, JZ\_03\_200 a JZ\_03\_325 nebylo již možné vzhledem k blízkosti parametrů rozlišit subspektra *S 1* a *S 2* reprezentující tetraedrické a oktaedrické pozice.



Obr. 26: Mössbauerovská spektra nestechiometrických magnetitů a maghemitů připravených termickou oxidací magnetitu JZ\_03 měřená při pokojové teplotě bez přítomnosti vnějšího magnetického pole; v pravé části obrázku jsou uvedeny distribuce hyperjemného magnetického pole použité při fitování

Tab. 11: Parametry Mössbauerovských spekter nestechiometrických magnetitů a maghemitů připravených termickou oxidací magnetitu JZ\_03 měřených při pokojové teplotě bez přítomnosti vnějšího magnetického pole

Vzorek	Subsp.	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	Přiřazení
JZ_03	S 1	0,31	-0,03	48,3	0,46	22,0	$^{tet}Fe^{3+}$
	S 2	0,58	0,01	44,5	0,96	30,4	$^{okt}Fe^{2,5+}$
	SG	0,35	---	---	9,65	42,2	relaxační komponenta
	D	0,34	0,77	---	0,48	5,5	superparam. částice
JZ_03_150	S 1	0,31	-0,02	48,7	0,52	30,9	$^{tet}Fe^{3+}$
	S 2	0,56	0,01	41,3*	0,48	34,0	$^{okt}Fe$ s přechodnou val.
	SG	0,35	---	---	9,65	30,0	relaxační komponenta
	D	0,36	0,76	---	0,49	5,1	superparam. částice
JZ_03_175	S 1	0,34	0,01	44,2*	0,48	73,5	$^{tet,okt}Fe$
	SG	0,35	---	---	9,65	20,3	relaxační komponenta
	D	0,28	0,75	---	0,58	6,2	superparam. částice
JZ_03_200	S 1	0,33	0,01	44,7*	0,48	74,0	$^{tet,okt}Fe$
	SG	0,35	---	---	9,65	20,9	relaxační komponenta
	D	0,28	0,79	---	0,58	5,1	superparam. částice
JZ_03_200	S 1	0,31	0,01	44,9*	0,48	70,1	$^{tet,okt}Fe$
	SG	0,35	---	---	9,65	26,7	relaxační komponenta
	D	0,32	0,91	---	0,58	3,2	superparam. částice

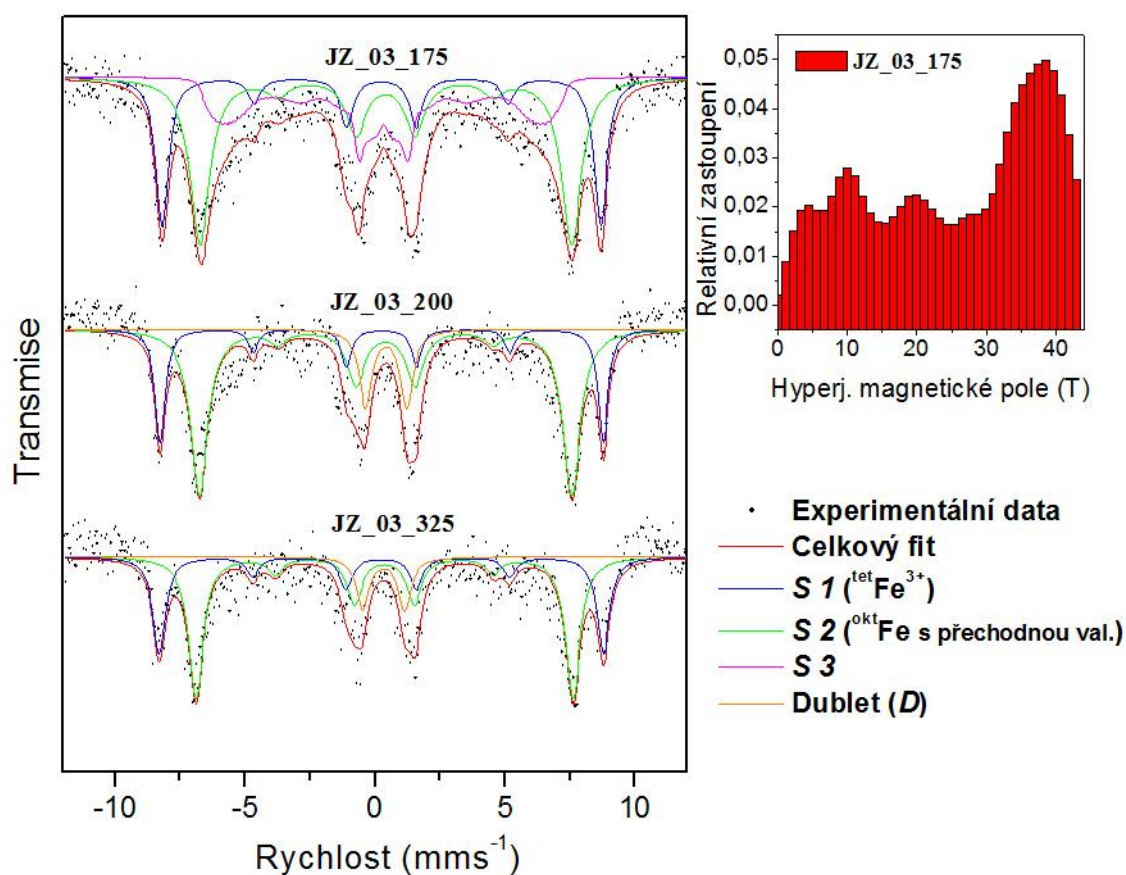
\* nejpravděpodobnější hodnota  $B_{hf}$

$^{tet}$  tetraedrické pozice

$^{okt}$  oktaedrické pozice

K rozlišení subspekter reprezentujících jednotlivé strukturní pozice, které nelze při měření za pokojové teploty bez vnějšího magnetického pole rozlišit, byla u vzorků JZ\_03\_175, JZ\_03\_200 a JZ\_03\_325 změřena také spektra v externím magnetickém poli 5 T při pokojové teplotě (Obr. 27), ve kterých lze jednotlivé strukturní pozice rozlišit. Pokojová teplota (290 K) byla pro měření zvolena z důvodu snadnější interpretace spekter nad Verweyovou teplotou než po ní [74]. Ve spektrech byly fitovány vždy dva sextety reprezentující tetraedrické (S 1) a oktaedrické (S 2) pozice (Tab. 12). Subspektrum S 3 nafilované ve spektru vzorku JZ\_03\_175 reprezentuje částice, které se bez přítomnosti vnějšího magnetického pole chovají jako superparamagnetické, případně se nacházejí v blízkosti zablokovaného stavu. Při aplikaci vnějšího magnetického pole se u těchto částic projevuje

chování podobné kolektivním magnetickým excitacím [24], které je způsobeno fluktuacemi magnetických momentů částic kolem snadné osy magnetizace nejbližší směru vnějšího magnetického pole. Pro kolektivní magnetické excitace je typická distribuce hyperjerného magnetického pole (*Obr. 27*) a jeho snížená nejpravděpodobnější hodnota. Distribuce hyperjerného magnetického pole vykazuje 3 lokální maxima. Maximum v okolí hodnot 35 – 40 T zřejmě představuje atomy železa se zcela zaplněnými okolními pozicemi a maxima v okolí hodnot 10, respektive 20 T pravděpodobně představují vakancemi a povrchovými jevy ovlivněné okolí atomů železa.



*Obr. 27: Mössbauerovská spektra vybraných nestechiometrických magnetitů připravených termicky indukovanou částečnou oxidací magnetitu JZ\_03 měřená při pokojové teplotě ve vnějším magnetickém poli 5 T; v pravé části obrázku je uvedena distribuce hyperjerného magnetického pole pro vzorek JZ\_03\_175*

Tab. 12: Parametry Mössbauerovských spekter vybraných nestechiometrických magnetitů připravených částečnou oxidací magnetitu JZ\_03 měřených při pokojové teplotě ve vnějším magnetickém poli 5 T

Vzorek	Subsp.	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	Přiřazení
JZ_03_175	S 1	0,25	0,00	52,4	0,59	25,5	$^{tet}Fe^{3+}$
	S 2	0,41	0,00	44,4	0,92	42,5	$^{okt}Fe$ s přechodnou val.
	S 3	0,32	0,00	25,6*	0,27	32,0	
JZ_03_200	S 1	0,25	0,00	53,0	0,46	25,8	$^{tet}Fe^{3+}$
	S 2	0,40	0,00	44,5	0,80	59,9	$^{okt}Fe$ s přechodnou val.
	D	0,43	1,58	---	0,58	14,4	
JZ_03_200	S 1	0,24	0,00	53,1	0,58	33,8	$^{tet}Fe^{3+}$
	S 2	0,36	0,00	45,1	0,67	54,1	$^{okt}Fe$ s přechodnou val.
	D	0,34	1,60	---	0,58	12,1	

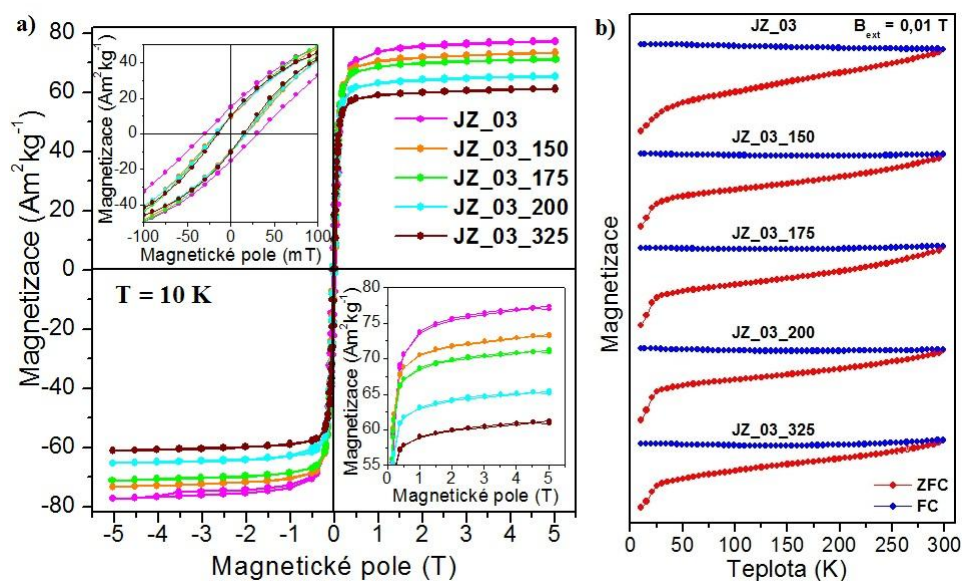
\* nejpravděpodobnější hodnota  $B_{hf}$

$^{tet}$  tetraedrické pozice

$^{okt}$  oktaedrické pozice

## SQUID

V Tab. 13 jsou uvedeny parametry hysterezních smyček vzorků JZ\_03, JZ\_03\_150, JZ\_03\_175, JZ\_03\_200 a JZ\_03\_325. Oproti makroskopickému magnetitu ( $M_s = 92 - 100 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ) [70] lze pozorovat sníženou saturační hodnotu magnetizace prekurzorového magnetitu JZ\_03 (Tab. 13). Pokles saturační magnetizace s rostoucí mírou nestechiometrie vzorků (více oxidované vzorky) lze pozorovat na Obr. 28a. Všechny oxidované vzorky vykazují proti prekurzorovému magnetitu obdobně sníženou hodnotu remanentní magnetizace i koercitivity (Tab. 13), což je v souladu s literaturou a s výše prezentovanými výsledky pro nestechiometrické magnetity připravené redukcí maghemitu (NAN\_PR, kapitola 3.4.1), kde tyto parametry se stupněm redukce vzrůstají.



Obr. 28: a) Hysterezní smyčky nestechiometrických magnetitů připravených termickou oxidací magnetitu JZ\_03 měřené při teplotě 10 K; b) ZFC-FC křivky nestechiometrických magnetitů připravených termickou oxidací magnetitu JZ\_03 měřené ve vnějším magnetickém poli 0,01 T

Tab. 13: Parametry hysterezních smyček nestechiometrických magnetitů připravených termickou oxidací magnetitu JZ\_03 měřených při teplotě 10 K

Vzorek	Tepl.	Ms-	Ms+	Mr-	Mr+	Hc-	Hc+
	(K)	$(\text{Am}^2\text{kg}^{-1})$				(mT)	
JZ_03	10	-77,36	77,32	-15,30	14,97	-29,8	29,7
JZ_03_150		-73,46	73,40	-9,69	9,34	-17,3	17,1
JZ_03_175		-71,20	71,18	-10,65	10,32	-16,7	16,5
JZ_03_200		-65,39	65,40	-10,38	10,06	-17,2	17,1
JZ_03_325		-61,21	61,18	-10,45	10,19	-14,9	14,4

ZFC-FC křivky měřené v magnetickém poli 0,01 T prezentované na Obr. 28b nevykazují žádné pozorovatelné změny. To je dáno zejména charakterem výchozího magnetitu, jenž má výrazně redukovanou teplotu Verweyova přechodu. Na redukcii teploty Verweyova přechodu má vliv velikost částic a zejména nestechiometrie [71]. Vzhledem k velikosti námi studovaných nanočástic není ovlivnění velikostí příliš velké, hlavní podíl na redukcii teploty Verweyova přechodu má tedy zřejmě nestechiometrie výchozího magnetitu. Nestechiometrické magnetity připravené z takového prekursoru při relativně nízkých teplotách (pod 350 °C), zabráňujících sintraci a růstu krystalů, tudíž vykazují obdobné teplotní závislosti magnetizace.

### 3.5 Charakterizace nanokrystalického magnetitu

Strukturní charakterizace vzorku MECH\_200\_Air pomocí XRD při pokojové teplotě byla provedena v reflexním uspořádání difraktometru (Bragg – Brentanova geometrie) bez použití reakční komůrky. Vzorek MECH\_200\_N byl uchováván v inertních podmínkách a při charakterizaci pomocí XRD byl vzorek pod inertní atmosférou vložen do transmisního držáku a měřen v transmisní geometrii.

V Tab. 14 jsou uvedeny parametry získané Rietveldovou analýzou difrakčních záznamů. Malá velikost MCL v řádu  $10^0$  nm (tudíž i skutečná velikost částic) způsobují výrazné rozšíření difrakcí, které značně snižuje kvalitu fitu a zvyšuje nejistoty fitovaných parametrů.

Tab. 14: Strukturní parametry vzorků nanokrystalických magnetitů připravených termickou redukcí maghemitu MECH

Vzorek	a (Å)	Vzorek	a (Å)
MECH	8,3277(37)	MECH_200_N	8,3626(42)
MECH_200_Air	8,3343(47)		

Přestože byly vzorky připraveny za stejných podmínek, velikost mřížkového parametru vzorku MECH\_200\_Air uchovávaného na vzduchu je výrazně menší než u vzorku uchovávaného v inertní atmosféře. Nárůst velikosti mřížkového parametru, obzvláště patrný u vzorku MECH\_200\_N, zřejmě reprezentuje redukcí  $\text{Fe}^{3+}$  (iontový poloměr 0,65 Å) na  $\text{Fe}^{2+}$  (iontový poloměr 0,78 Å [68]) a úspěšnou transformaci na výrazně nanokrystalický magnetit.

Vzhledem k malé velikosti mřížkového parametru vzorku MECH\_200\_Air, která naznačuje oxidaci zpět směrem k maghemitu v podmínkách kontaktu se vzdušným kyslíkem, byla charakterizace nízkoteplotní Mössbauerovou spektroskopií provedena pouze u vzorku MECH\_200\_N (Obr. 29). Parametry spekter měřených při teplotě 5 K bez přítomnosti vnějšího magnetického pole, respektive ve vnějším poli 5 T, uvedené v Tab. 15 ukazují ovšem spíše na přítomnost maghemitu než magnetitu. Poměr ploch subspekter (u spektra měřeného v externím magnetickém poli 5 T, ve kterém dokážeme rozlišit tetraedrické a oktaedrické pozice) odpovídá v rámci chyby zpracování teoretické hodnotě očekávané pro maghemit. Měřitelné hodnoty kvadrupólového štěpení souvisí se strukturními defekty v povrchových

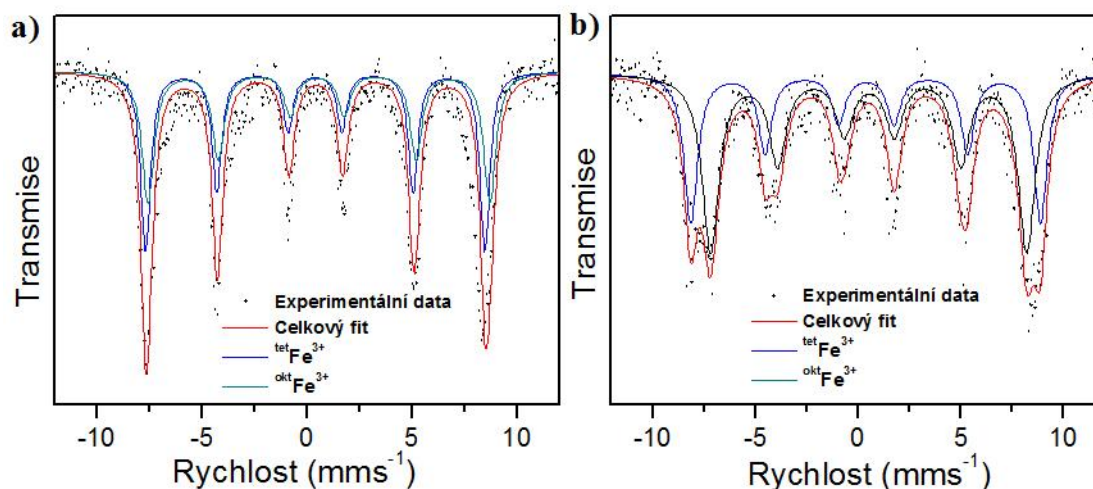
vrstvách částic [24], které poukazují na skutečnost, že nanokrystalický magnetit připravený termickou redukcí nanokrystalického maghemitu je vysoce nestabilní a snadno podléhá oxidaci i v podmínkách s eliminovanou přítomností kyslíku ( $O_2 < 1$  ppm).

Tab. 15: Parametry Mössbauerovských spekter vzorku MECH\_200\_N měřených při teplotě 5 K bez přítomnosti vnějšího magnetického pole, respektive ve vnějším magnetickém poli 5 T

$B_{\text{ext}}$ (T)	Subsp.	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$B_{\text{eff}}$ (T)	$B_{\text{hf}}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	Přiřazení
0	S 1	0,39	-0,00	---	50,1	0,56	52,3	${}^{\text{tet}}\text{Fe}^{3+}$
	S 2	0,53	0,07	---	50,5	0,70	47,7	${}^{\text{okt}}\text{Fe}^{3+}$
5	S 1	0,39	-0,03	52,9	---	0,48	40,1	${}^{\text{tet}}\text{Fe}^{3+}$
	S 2	0,53	-0,03	47,8	---	0,58	59,9	${}^{\text{okt}}\text{Fe}^{3+}$

${}^{\text{tet}}$  tetraedrické pozice

${}^{\text{okt}}$  oktaedrické pozice



Obr. 29: Mössbauerovská spektra vzorku MECH\_200\_N při teplotě 5 K a) bez vnějšího magnetického pole, b) ve vnějším magnetickém poli 5 T



### 3.6 Reverzibilita fázových přechodů

V difrakčním záznamu vzorku NAN\_PR byl identifikován maghemit s kubickou i tetragonální strukturou s uspořádanými vakancemi (kapitola 3.4.1). V první fázi experimentu byl tento maghemit redukován na magnetit (vzorek NAN\_06, kapitola 3.3.3). V druhé fázi byl tento vzorek oxidován zpět směrem k maghemitu (vzorek NAN\_REV). Cílem tohoto experimentu bylo potvrdit nebo vyvrátit reverzibilní uspořádávání vakancí ve struktuře maghemitu po předchozí transformaci na magnetit. Ve vzorku NAN\_REV došlo k uspořádávání vakancí ve struktuře a k formování převažující tetragonální struktury. V *Tab. 16* jsou uvedeny parametry poukazující na nárůst množství uspořádaných vakancí ve struktuře vzorku NAN\_REV (oproti NAN\_PR), projevující se v nárůstu relativního zastoupení tetragonální struktury.

Izotermická oxidace magnetitu JZ\_03 a následná redukce zoxidovaného vzorku provedené dle kapitoly 3.3.3 nezpůsobily pozorovatelné strukturní změny. Fáze identifikované v difrakčním záznamu vzorku JZ\_03 (kapitola 3.2) zůstaly přítomné také v difrakčním záznamu transformovaného vzorku JZ\_03\_REV. Výjimku tvořilo pouze elementárního železo, které bylo v průběhu experimentu oxidováno. V difrakčních záznamech nebyly pozorované žádné další změny související s odlišným fázovým zastoupením.

*Tab. 16: Srovnání velikosti mřížkových parametrů (z XRD) připravených fází a jejich prekurzorů při studiu reverzibility strukturních transformací*

Vzorek	Kubická fáze (Fd3m)		Tetragonální fáze (P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2)		
	Zast. (%)	a (Å)	Zast. (%)	a (Å)	c (Å)
NAN_PR	53	8,3515(3)	47	8,3531(3)	25,0089(8)
NAN_REV	42	8,3460(5)	58	8,3511(8)	25,0087(32)
JZ_03	100	8,3863(2)	---	---	---
JZ_03_REV	100	8,3776(2)	---	---	---

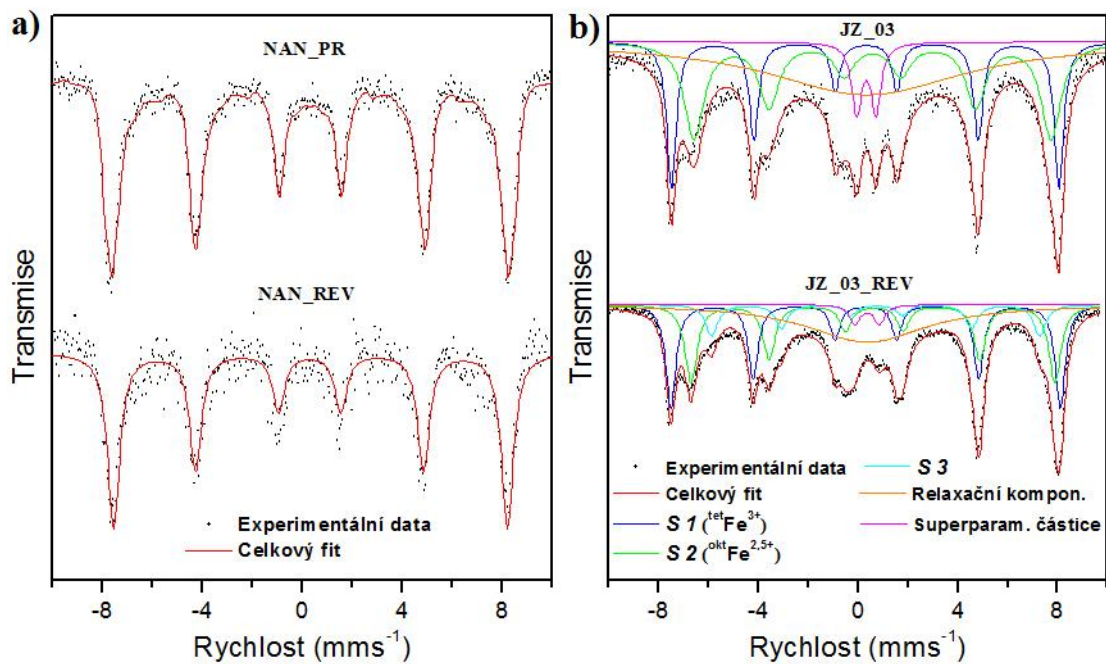
Mössbauerovská spektra vzorků NAN\_PR a NAN\_REV (*Obr. 30a*) vykazují obdobné hodnoty fitovaných parametrů (*Tab. 17*). Distribuce hyperjemného magnetického pole nebyla využita při fitování spektra vzorku NAN\_REV z důvodu nízkých hodnot statistických parametrů naměřených dat.

Pokles relativní velikosti subspekter  $D$  (reprezentující superparamagnetické částice) a  $SG$  (reprezentující částice nacházející se v blízkosti zablokovaného stavu, jejichž setrvání v určité magnetické orientaci je srovnatelné s charakteristickou dobou měření Mössbauerovy spektroskopie –  $10^{-8}$  s) u vzorku JZ\_03\_REV (oproti prekurzoru JZ\_03, Obr. 30b) zřejmě poukazuje na nárůst velikosti částic v průběhu vysokoteplotních experimentů. Ve spektru vzorku JZ\_03\_REV bylo naitováno také subspektrum  $S 3$  s nízkou hodnotou hyperjemného magnetického pole (Tab. 17). Přiřazení a interpretace tohoto subspektra je diskutabilní a možnosti interpretace jsou uvedeny v diskuzi (kapitola 3.7)

Tab. 17: Parametry Mössbauerovských spekter syntetizovaných fází a jejich prekurzorů při studiu reverzibility strukturních transformací

Vzorek	Subsp.	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	Přiřazení
NAN_PR	$S 1$	0,32	-0,01	44,5*	0,41	100	tet,okt $Fe^{3+}$
NAN_REV	$S 1$	0,31	0,01	49,1	0,58	100	tet,okt $Fe^{3+}$
JZ_03	$S 1$	0,31	-0,03	48,3	0,46	22,0	tet $Fe^{3+}$
	$S 2$	0,58	0,01	44,5	0,96	30,4	okt $Fe^{2,5+}$
	$SG$	0,35	---	---	9,65	42,2	relaxační komponenta
	$D$	0,34	0,77	---	0,48	5,5	superparam. částice
JZ_03_REV	$S 1$	0,31	-0,02	48,5	0,48	28,9	tet $Fe^{3+}$
	$S 2$	0,63	-0,05	45,3	0,58	26,3	okt $Fe^{2,5+}$
	$S 3$	0,73	-0,03	40,9	0,58	10,9	
	$SG$	0,37	---	---	5,80	31,1	relaxační komponenta
	$D$	0,36	0,97	---	0,52	2,9	superparam. částice

\* nejpravděpodobnější hodnota  $B_{hf}$



Obr. 30: Mössbauerovská spektra měřená při pokojové teplotě bez přítomnosti vnějšího magnetického pole a) vzorků NAN\_PR a NAN\_REV; b) vzorků JZ\_03 a JZ\_03\_REV využitých při studiu reverzibility transformačních procesů

### 3.7 Diskuze

Jako vhodná metoda sloužící k identifikaci magnetitu a maghemitu pomocí XRD (kapitola 3.1) se pro fáze, které nejsou výrazně nanokrystalické, jeví porovnání velikosti mřížkového parametru. Možnost rozlišení fází je také značně omezena v případě přítomnosti kationových substitucí, které mohou výrazně ovlivnit velikost mřížkového parametru [19, 75]. U nanokrystalického magnetitu, respektive maghemitu ( $MCL < 10^0$  nm) dochází vlivem rozšíření a asymetrie difrakcí ke značnému nárůstu nejistot parametrů fitovaných pomocí Rietveldovy analýzy a rozlišení těchto fází se jeví ne zcela spolehlivé. K rozlišení fází (obzvláště nanokrystalických a substituovaných) pomocí XRD je ovšem možné využít vysokoteplotní *in-situ* experimenty. Monitorování strukturních změn při termicky indukované oxidaci a redukci studované fáze poskytuje informace nejen o změně (nárůstu, či poklesu) velikosti mřížkového parametru charakteristické pro redukci maghemitu a oxidaci magnetitu, ale také o výsledných produktech transformace. Z nashromážděných dat lze jednoznačně identifikovat vstupní materiál jako magnetit nebo maghemit podle toho, zda při zachování kubické struktury došlo k redukci nebo oxidaci studované fáze. Výhodou možnosti identifikace nanokrystalického magnetitu a maghemitu pomocí XRD oproti např. LT-MS je bezesporu časová i finanční dostupnost metody a další získané údaje poskytující informace např. o tepelné stabilitě studované fáze a o produktech termicky indukovaného rozkladu v pevné fázi.

Při vymezení teploty strukturních přechodů mezi magnetitem a maghemitem za použití HT-XRD je významným parametrem ovlivňujícím podmínky transformace a experimentální výsledky rychlost zahřívání vzorku. V kapitole 3.2.1 byla u vzorku NAN\_425 (nárůst teploty 2,2 °C/min) pozorována redukce maghemitu na magnetit v intervalu teplot 125 – 175 °C, zatímco při syntéze nestechiometrických magnetitů z téhož prekurzoru při nárůstu teploty 0,5 °C/min (kapitola 3.3.3) v intervalu teplot 130 – 145 °C. Pomalejší nárůst teploty poskytuje více času k difuzi kationtů a vakancí ve struktuře a umožňuje pozorování procesu transformace při nižších teplotách. Důležitým poznatkem je tedy fakt, že k teplotně indukovaným přechodům mezi magnetitem a maghemitem nedochází skokově, ale postupně v určitém teplotním/časovém intervalu. Toho lze vhodně využít pro možnou přípravu vzorků vykazujících různou míru stechiometrie (viz dále). Tímto postupem

by tedy bylo možné řídit zejména magnetické vlastnosti (nano)částic magnetitu a maghemitu s různou velikostně-morfologickou charakteristikou.

V průběhu reduktivní syntézy nestechiometrických magnetitů (z prekursoru NAN\_PR) v kapitole 3.3.3 byly při stejných teplotách žhání očekávány srovnatelné velikosti mřížkových parametrů. Pozorované odlišnosti mohou být pravděpodobně způsobeny velice malými změnami v podmínkách (množství materiálu, tlak a průtok redukčního plynu), které nelze v rámci přístrojového vybavení eliminovat.

Oxidace magnetitu (vzorek JZ\_03\_600) na maghemit v kapitole 3.2.2 byla pozorována v průběhu širokého teplotního intervalu transformace (125 – 350 °C). Pro šířku teplotního intervalu mohly existovat různé příčiny jako např. přítomnost defektů krystalové mříže a kationových substitucí (Fe substituováno Si) nebo distribuce velikosti částic (na přítomnost distribuce velikosti částic v prekursoru JZ\_03 poukazuje koexistence dubletu, relaxační komponenty a sextetu v Mössbauerovském spektru – prezentováno v kapitole 3.4.2). Pozorování razantní kontrakce základní buňky struktury až na hodnotu  $a = 8,3123(2) \text{ \AA}$  v průběhu transformace vzorku mohlo být způsobeno nejen oxidací  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$  v oktaedrických pozicích (iontové poloměry v oktaedrických pozicích jsou pro  $\text{Fe}^{2+}$  0,78 Å a pro  $\text{Fe}^{3+}$  0,65 Å [68]), ale také možnými substitucemi  $\text{Si}^{4+}$  s výrazně menším iontovým poloměrem za ionty  $\text{Fe}^{3+}$  v tetraedrických pozicích (iontový poloměr atomů v tetraedrických pozicích je pro  $\text{Si}^{4+}$  0,26 Å a pro  $\text{Fe}^{3+}$  0,49 Å [68]). Ke kontrakci základní buňky mohly přispět také vakance generované k zachování elektricky neutrálního stavu struktury vlivem přítomnosti  $\text{Si}^{4+}$ .

Výsledky XRD, MS a magnetických měření (SQUIDu) prezentované pro nestechiometrické magnetity syntetizované termickou redukcí maghemitu jsou ve vzájemném souladu. Výpočet stechiometrie z Mössbauerovských spekter provedený dle Gorskiho a Scherera [46] přináší určité kvantitativní výsledky, je ovšem nezbytné vzít v úvahu také nanočásticový charakter studovaných vzorků. S klesající velikostí částic narůstá vliv povrchových jevů způsobujících defekty ve struktuře a vakantní mohou být nejen oktaedrické, ale také tetraedrické pozice (to ovlivní relativní plochy subspekter a tím i stanovenou míru stechiometrie). Kvantifikaci míry stechiometrie z XRD a magnetických měření (SQUID) nelze provést z důvodů neznalosti přesných hodnot studovaných veličin pro zcela stechiometrický magnetit ( $x = 0,5$ ) v námi studovaných nanočásticových systémech. Veličiny

studované veškerými studovanými technikami ovšem vykazují určitý pozorovatelný trend reprezentující nárůst stechiometrie magnetitu.

U nestechiometrických magnetitů a maghemitů připravených termickou oxidací magnetitu nebylo možné kvantifikovat míru stechiometrie pomocí žádné z použitých experimentálních technik. Kvantifikace stechiometrie pomocí Mössbauerovy spektroskopie nebyla možná vzhledem k neznalosti přesného množství kationových substitucí a jejich obsazení v jednotlivých strukturních pozicích. Vzhledem k velikosti iontových poloměrů atomů  $\text{Si}^{4+}$  (0,26 Å pro tetraedrické pozice [68]), by mohlo docházet k substituci zejména tetraedrických strukturních pozic. Dalším faktorem, který by značně ovlivnil přesnost stanovení stechiometrie, je přítomnost značného množství superparamagnetických částic, respektive částic nacházejících se v blízkosti přechodu do superparamagnetického stavu. Kvalitativní zhodnocení stechiometrie ovšem poukazuje na dobrou shodu magnetizačních měření (SQUIDu), XRD i Mössbauerovy spektroskopie.

Příčinou snížené hodnoty saturační magnetizace u magnetitu JZ\_03 ( $77,36 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ) oproti makroskopickému materiálu ( $M_s = 92 - 100 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ) [70] by kromě nanočásticového charakteru systému mohla být také přítomnost kationových substitucí atomů Fe nemagnetickými ionty křemíku  $\text{Si}^{4+}$ . Z magnetizačních křivek plyne, že u magnetitu JZ\_03 a z něj připravených nestechiometrických fází nebyl pozorován Verweyův přechod. Absence přechodu v monitorovaném intervalu teplot (10 – 300 K) by mohla souviset s nestechiometrií a již zmíněnými substituujícími atomy  $\text{Si}^{4+}$ , které by mohly energeticky stabilizovat strukturu magnetitu a zamezit přechod do monoklinické struktury.

Velikosti mřížkových parametrů u nanokrystalických vzorků MECH, MECH\_200\_Air a MECH\_200\_N jsou do značné míry ovlivněny chybou způsobenou šířkou difrakcí. Vzorek MECH\_200\_Air uchovávaný na vzduchu vykazuje výrazně menší hodnoty mřížkového parametru (téměř shodné s hodnotou prekurzoru MECH). Kromě možného odlišného průběhu transformace např. vlivem rozdílů v podmínkách neeliminovatelných v rámci přístrojového vybavení, má v tomto případě vzhledem k velikosti částic a specifické ploše povrchu zřejmě značný význam projevující se vzdušná oxidace vzorku. Přestože vzorek MECH\_200\_N ( $a = 8,3636(42) \text{ Å}$ ) vykazoval z pohledu XRD značně pokročilý stav redukce projevující se výrazným posunem velikosti mřížkového parametru oproti prekurzoru

MECH ( $a = 8,3277(37) \text{ \AA}$ ), Mössbauerovská spektra měřená při 5 K bez vnějšího magnetického pole, respektive ve vnějším poli 5 T, poukázala na přítomnost částic s vlastnostmi maghemitu. Pozorování tohoto rozporu je pravděpodobně způsobeno nestabilitou takto malých částic magnetitu, které zřejmě podléhají oxidaci i v podmínkách eliminovaného kyslíku ( $O_2 < 25 \text{ ppm}$ ).

V experimentech zabývajících se studiem reverzibility strukturních transformací nebyly v případě vzorku NAN\_REV a jeho prekurzoru pozorovány žádné výrazné změny. Zastoupení kubické a tetragonální struktury se u obou vzorků výrazně neliší a poukazuje na částečné uspořádání vakancí ve struktuře. U vzorku JZ\_03\_REV byl v porovnání s JZ\_03 určen menší rozměr mřížkového parametru. Pokles velikosti mřížkového parametru by mohl souviset například s mírou stechiometrie syntetizované fáze (z XRD není zřejmé, zda byla redukce materiálu v průběhu experimentu zcela ukončena). Kromě nárůstu velikosti částic plynoucí z úbytku relativního zastoupení subspekter *D*, *SG*, lze v Mössbauerovských spektrech pozorovat další změny související s přítomností subspektra *S 3*. Toto subspektrum s nízkou hodnotou hyperjemného magnetického pole, nepřítomné ve spektru prekurzoru JZ\_03, by mohlo mít souvislost například s určitým přeuspořádáním substituujících atomů křemíku (tím by mohla být snížena velikost hyperjemného magnetického pole sousedních atomů Fe), případně s postupným průběhem transformace od povrchových vrstev směrem k jádru částic a vzniku tzv. „Core-Shell“ systému, v němž by subspektrum *S 3* mohlo reprezentovat právě povrchové vrstvy částic („Core“), případně částice dostatečně malé na to, aby u nich již transformace proběhla v celém objemu částice. Další možná interpretace souvisí s nárůstem velikosti částic (již se nenacházejí v superparamagnetickém stavu), kdy by nízká hodnota hyperjemného pole odrážela nejen křemíkové substituce, ale také strukturní defekty související s povrchovými jevy.

## Závěr

Úkolem předložené práce bylo pochopení problematiky strukturních přechodů magnetitu a maghemitu ve výrazně nanokrystalických materiálech. Vzhledem k izostrukturnosti jsou obě fáze z pohledu XRD velice obtížně rozlišitelné. Jako vhodná metoda k rozlišení magnetitu a maghemitu, jež nejsou výrazně nanokrystalické, pomocí XRD se jeví porovnání velikostí mřížkových parametrů. K rozlišení fází lze také využít redukčních a oxidačních vysokoteplotních *in-situ* experimentů, které se jeví vhodné obzvláště pro výrazně nanokrystalické a substituované vzorky magnetitu a maghemitu, u nichž nelze využít identifikace pomocí mřížkového parametru. Pomocí vysokoteplotních oxidačních a redukčních experimentů lze monitorovat transformační procesy a z jejich výsledků lze zpětně identifikovat charakter výchozího vzorku.

V provedených *in-situ* experimentech zaměřených na studium podmínek fázových transformací byly využity komerční i námi připravené magnetity a maghemity. Redukce (oxidace) studovaných maghemitů (magnetitů) probíhala dle schématu uvedených rovnic:



respektive



Teplotní intervaly, při nichž docházelo k uvedeným transformacím, se ovšem u studovaných vzorků lišily v závislosti na čistotě a původu materiálu. U syntetizovaného magnetitu JZ\_03 nebyl pozorován přechod na hematit ani při teplotě 600 C, což bylo zřejmě způsobeno přítomnými kationovými substitucemi.

Příprava nestechiometrických magnetitů termickou redukcí (oxidací) maghemitu (magnetitu) byla úspěšná a dle výsledků charakterizačních měření z XRD, MS a SQUIDu vykazovaly připravené fáze různou míru stechiometrie. Přesná kvantifikace stechiometrie ovšem nebyla u provedených měření možná, vzhledem k nanočásticovému charakteru studovaných vzorků a neznalosti jejich magnetických a strukturních vlastností a parametrů pro hodnoty stechiometrie  $x=0$ , respektive  $x=0,5$ . Této přípravy vzorků s různou mírou stechiometrie by bylo možné využít při syntéze nanočástic s řízenými magnetickými vlastnostmi například pro



aplikace typu řízené hypertermie, řízeného transportu léčiv či biomagnetické separace.

Při charakterizaci syntetizovaného nanokrystalického magnetitu byl pozorován rozpor v interpretaci výsledků mezi XRD a Mössbauerovou spektroskopií. Zatímco z pohledu XRD došlo v průběhu syntézy k (částečné) redukci maghemitu na magnetit, z pohledu Mössbauerovy spektroskopie se jednalo stále o částice maghemitu. Rozpor je zřejmě způsoben nestabilitou takto připravených nanočástic magnetitu, které podléhají oxidaci i v podmínkách eliminovaného přístupu kyslíku.

Experimentálně byla potvrzena možnost reverzibility strukturních transformací u vzorků neobsahujících příměsi a substituce (NAN\_PR). Při studiu vzorku obsahujícího substituce byly pozorovány určité změny související zřejmě s nárůstem velikosti částic.

## Seznam použité literatury

1. Alexiou, C., Jurgons, R., Seliger, G. a Iro, H., *Medical applications of magnetic nanoparticles*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006. **6**(9-10): p. 2762-2768.
2. Duguet, E., Vasseur, S., Mornet, S. a Devoisselle, J.M., *Magnetic nanoparticles and their applications in medicine*. Nanomedicine, 2006. **1**(2): p. 157-168.
3. Fortin, J.P., Gazeau, F. a Wilhelm, C., *Intracellular heating of living cells through Neel relaxation of magnetic nanoparticles*. European Biophysics Journal with Biophysics Letters, 2008. **37**(2): p. 223-228.
4. Kluchova, K., Zboril, R., Tucek, J., Pecova, M., Zajoncova, L., Safarik, I., Mashlan, M., Markova, I., Jancik, D., Sebel, M., Bartonkova, H., Bellesi, V., Novak, P. a Petridis, D., *Superparamagnetic maghemite nanoparticles from solid-state synthesis - Their functionalization towards peroral MRI contrast agent and magnetic carrier for trypsin immobilization*. Biomaterials, 2009. **30**(15): p. 2855-2863.
5. Pankhurst, Q.A., Connolly, J., Jones, S.K. a Dobson, J., *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2003. **36**(13): p. R167-R181.
6. Ito, A., Shinkai, M., Honda, H. a Kobayashi, T., *Medical application of functionalized magnetic nanoparticles*. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2005. **100**(1): p. 1-11.
7. Waters, E.A. a Wickline, S.A., *Contrast agents for MRI*. Basic Research in Cardiology, 2008. **103**(2): p. 114-121.
8. Lu, A.H., Salabas, E.L. a Schuth, F., *Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application*. Angewandte Chemie-International Edition, 2007. **46**(8): p. 1222-1244.
9. Ding, S.J., Xing, Y.C., Radosz, M. a Shen, Y.Q., *Magnetic nanoparticle supported catalyst for atom transfer radical polymerization*. Macromolecules, 2006. **39**(19): p. 6399-6405.
10. Stevens, P.D., Fan, J.D., Gardimalla, H.M.R., Yen, M. a Gao, Y., *Superparamagnetic nanoparticle-supported catalysis of Suzuki cross-coupling reactions*. Organic Letters, 2005. **7**(11): p. 2085-2088.
11. Huber, D.L., *Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles*. Small, 2005. **1**(5): p. 482-501.
12. de Souza, F.G., Marins, J.A., Pinto, J.C., de Oliveira, G.E., Rodrigues, C.M. a Lima, L., *Magnetic field sensor based on a maghemite/polyaniline hybrid material*. Journal of Materials Science, 2010. **45**(18): p. 5012-5021.
13. Perez-Castillejos, R., Plaza, J.A., Esteve, J., Losantos, P., Acero, M.C., Cane, C. a Serra-Mestres, F., *The use of ferrofluids in micromechanics*. Sensors and Actuators a-Physical, 2000. **84**(1-2): p. 176-180.
14. Scherer, C. a Neto, A.M.F., *Ferrofluids: Properties and applications*. Brazilian Journal of Physics, 2005. **35**(3A): p. 718-727.
15. Bailey, R.L., *Lesser known applications of ferrofluids*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1983. **39**(1-2): p. 178-182.
16. Hai, H.T., Kura, H., Takahashi, M. a Ogawa, T., *Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by reduction phase transformation from gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

- nanoparticles in organic solvent*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **341**(1): p. 194-199.
17. Cornell, R.M. a Schwertmann, U., *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Second, Completely Revised and Extended Edition. 2003, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH.
  18. da Costa, A.C.S., Souza, I.G., Batista, M.A., da Silva, K.L., Bellini, J.V. a Paesano, A., *Structural, magnetic and hyperfine characterization of zinc-substituted magnetites*. Hyperfine Interactions, 2007. **175**(1-3): p. 103-111.
  19. Schwertmann, U. a Murad, E., *The influence of aluminum on iron-oxides: XIV. Al-substituted magnetite synthesized at ambient temperatures*. Clays and Clay Minerals, 1990. **38**(2): p. 196-202.
  20. Zboril, R., Mashlan, M. a Petridis, D., *Iron(III) oxides from thermal processes-synthesis, structural and magnetic properties, Mossbauer spectroscopy characterization, and applications*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(3): p. 969-982.
  21. Schwertmann, U. a Cornell, R.M., *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. Second, Completely Revised and Extended Edition. 2000, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH.
  22. Stanjek, H. *Formation processes of ferrimagnetic minerals in soils*. Habilitation Schrift, 2000: München, Technische Universität München.
  23. Somogyvari, Z., Svab, E., Meszaros, G., Krezhov, K., Nedkov, I., Sajo, I. a Bouree, F., *Vacancy ordering in nanosized maghemite from neutron and X-ray powder diffraction*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2002. **74**: p. S1077-S1079.
  24. Tuček, J. a Zboril, R., *Zero-field and in-field Mössbauer spectroscopy as a tool for structural and magnetic characterization of maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles*. Czechoslovak Journal of Physics, 2005. **55**(7): p. 893-911.
  25. Niederberger, M. a Pinna, N., *Properties and Applications*, in *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*. 2009, Springer London. p. 175-204.
  26. Dionne, G.F., *Ferrimagnetism*, in *Magnetic Oxides*. 2009, Springer US. p. 151-199.
  27. Fursina, A., *Investigation of Electrically Driven Transition in Magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Nanostructures*. 2010, Houston, Texas: Rice University. 137 p.
  28. Paul, K.B., *Magnetic and transport properties of monocrystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. Central European Journal of Physics, 2005. **3**(1): p. 115-126.
  29. Honig, J.M., *Analysis of the Verwey transition in magnetite*. Journal of Alloys and Compounds, 1995. **229**(1): p. 24-39.
  30. Romero, M.J.B. *Self-assembled Magnetic Nanostructures: Synthesis and Characterization*. Dissertation, 2009: Bochum, Ruhr-Universität Bochum.
  31. Mertens, D. *The Verwey Transition in Magnetite*. 8 p., online: 4.3.2011, [http://guava.physics.uiuc.edu/~nigel/courses/569/Essays\\_Spring2006/files/Mertens.pdf](http://guava.physics.uiuc.edu/~nigel/courses/569/Essays_Spring2006/files/Mertens.pdf).
  32. Goya, G.F., Berquo, T.S., Fonseca, F.C. a Morales, M.P., *Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(5): p. 3520-3528.
  33. Feitknecht, W., *Einfluss der Teilchengrösse auf den Mechanismus von Festkörperreaktionen*. Pure Applied Chemistry, 1964: p. 423-440.

34. Sidhu, P.S., Gilkes, R.J. a Posner, A.M., *Mechanism of the low temperature oxidation of synthetic magnetites*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1977. **39**(11): p. 1953-1958.
35. Sidhu, P.S., Gilkes, R.J. a Posner, A.M., *Oxidation and ejection of nickel and zinc from natural and synthetic magnetites*. Soil Science Society of America Journal, 1981. **45**(3): p. 641-644.
36. Swaddle, T.W. a Oltmann, P., *Kinetics of the magnetite-maghemite-hematite transformation, with special reference to hydrothermal systems*. Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie, 1980. **58**(17): p. 1763-1772.
37. Tronc, E., Jolivet, J.P., Belleville, P. a Livage, J., *Redox phenomena in spinel structure iron oxide colloids induced by adsorption*. Hyperfine Interactions, 1989. **46**: p. 637-643.
38. Vandenberghe, R.E., Nedkov, I., Merodiiska, T. a Slavov, L., *Surface oxidation control of nanosized magnetite and Mössbauer measurements*. Hyperfine Interactions, 2005. **165**: p. 267-271.
39. Murad, E. a Schwertmann, U., *Temporal stability of a fine-grained magnetite*. Clays and Clay Minerals, 1993. **41**(1): p. 111-113.
40. Forsmo, S.P.E., *Oxidation of magnetite concentrate powders during storage and drying*. International Journal of Mineral Processing, 2005. **75**(1-2): p. 135-144.
41. Gotic, M., Koscec, G. a Music, S., *Study of the reduction and reoxidation of substoichiometric magnetite*. Journal of Molecular Structure, 2009. **924-26**: p. 347-354.
42. Schmidbauer, E. a Keller, M., *Magnetic hysteresis properties, Mossbauer spectra and structural data of spherical 250 nm particles of solid solutions Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006. **297**(2): p. 107-117.
43. Mazo-Zuluaga, J., Barrero, C.A., Diaz-Teran, J. a Jerez, A., *Thermally induced magnetite-haematite transformation*. Hyperfine Interactions, 2003. **148**(1-4): p. 153-161.
44. Sanders, J.P. a Gallagher, P.K., *Kinetics of the oxidation of magnetite using simultaneous TG/DSC*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003. **72**(3): p. 777-789.
45. Przepiera, K. a Przepiera, A., *Kinetics of thermal transformations of precipitated magnetite and goethite*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001. **65**(2): p. 497-503.
46. Gorski, C.A. a Scherer, M.M., *Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mossbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review*. American Mineralogist, 2010. **95**(7): p. 1017-1026.
47. Batista, M.A., da Costa, A.C.S., de Souza, I.G. a Bigham, J.M., *Cristallochemical characterization of synthetic Zn-substituted maghemites (gamma-Fe<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>)*. Revista Brasileira De Ciencia Do Solo, 2008. **32**(2): p. 561-568.
48. daCosta, G.M., DeGrave, E., deBakker, P.M.A. a Vandenberghe, R.E., *Influence of nonstoichiometry and the presence of maghemite on the Mossbauer spectrum of magnetite*. Clays and Clay Minerals, 1995. **43**(6): p. 656-668.

49. Skomurski, F.N., Kerisit, S. a Rosso, K.M., *Structure, charge distribution, and electron hopping dynamics in magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (1 0 0) surfaces from first principles*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010. **74**: p. 4234–4248.
50. Jolivet, J.P., BELLEVILLE, P., TRONC, E. a LIVAGE, J., *Influence of Fe(II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium*. *Clays and Clay Minerals*, 1992. **40**(5): p. 531-539.
51. Gilbert, B., Katz, J.E., Denlinger, J.D., Yin, Y.D., Falcone, R. a Waychunas, G.A., *Soft X-ray Spectroscopy Study of the Electronic Structure of Oxidized and Partially Oxidized Magnetite Nanoparticles*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010. **114**(50): p. 21994-22001.
52. Pecharsky, V.K. a Zavalij, P.Y., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Second Edition. 2009, New York: Springer Science+Business Media, LLC.
53. Billinge, S.J.L. a Thorpe, M.F., *Local Structure from Diffraction*. 2002, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers.
54. Will, G., *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. 2006, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
55. Valvoda, V., Polcarová, M. a Lukáč, P., *Základy sturkturní analýzy*. 1992, Praha: Univerzita Karlova.
56. Filip, J. a Procházka, R. (2010) *Rentgenová prášková difrakce a fluorescenční spektroskopie*. 4 p., online: 4.3.2010, <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/rcptm/xrd.pdf>.
57. May, L., *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*. 1971, New York: Plenum Press.
58. Maddock, A.G., *Mössbauer Spectroscopy: Principles & Applications of the Techniques*. 1998, Albion: Horwood Publishing Ltd.
59. Mašláň, M., *Mössbauerova spektroskopie*. 1992, Olomouc: Vydavatelství Univerzity Palackého.
60. Clarke, J. a Braginski, A.I., *The SQUID Handbook: Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID Systems*. Volume I. 2004, New York: John Wiley & Sons.
61. Clarke, J. a Braginski, A.I., *The SQUID Handbook: Applications of SQUIDS and SQUID Systems*. Volume II. 2006, New York: John Wiley & Sons.
62. *Analytical Variable Pressure Scanning Elektron Microscop SU6600*. 2006: Hitachi High - Technologies Corporation.
63. Filip, J., Zboril, R., Schneeweiss, O., Zeman, J., Cernik, M., Kvapil, P. a Otyepka, M., *Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite*. *Environmental Science & Technology*, 2007. **41**(12): p. 4367-4374.
64. Zapletalová, J. *Mechanismus reakce nulamocného železa (Fe<sup>0</sup>) ve vodní fázi vedoucí k tvorbě nanočástic oxidů železa a charakterizace vzniklých produktů*. Diplomová práce, 2011: Olomouc, Univerzita Palackého v Olomouci (ve zpracování).

65. Lu, J., Yang, S., Ming Ng, K., Su, C. a Yeh, C., *Solid-state synthesis of monocrystalline iron oxide nanoparticle based ferrofluid suitable for magnetic resonance imaging contrast application*. Nanotechnology, 2006. **17**: p. 5812-5820.
66. Zboril, R., Machala, L., Mashlan, M. a Hermanek, M., *Nanocrystalline Iron(III) Oxides Formed under Dynamic Heating of Ferrous Oxalate Dihydrate in Air*. AIP Conference Proceedings, 2005. **765**(1): p. 257-262.
67. Janata, M. *Možnosti identifikace nanokrystalického magnetitu a maghemitu pomocí RTG práškové difrakce*. Laboratorní praxe 1, 2009: Olomouc, Univerzita Palackého v Olomouci.
68. Shannon, R., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**(5): p. 751-767.
69. Mitra, S., *Applied Mössbauer Spectroscopy*. Physics and Chemistry of the Earth. 1992, Pergamon: Oxford.
70. Rebodos, R.L. a Vikesland, P.J., *Effects of Oxidation on the Magnetization of Nanoparticulate Magnetite*. Langmuir, 2010. **26**(22): p. 16745-16753.
71. Wang, J., Chen, Q.W., Li, X.G., Shi, L., Peng, Z.M. a Zeng, C., *Disappearing of the Verwey transition in magnetite nanoparticles synthesized under a magnetic field: implications for the origin of charge ordering*. Chemical Physics Letters, 2004. **390**(1-3): p. 55-58.
72. Tueros, M.J., Baum, L.A., Borzi, R.A., Tewart, S.J.S., Mercader, R.C., Marchetti, S.G., Bengoa, J.F. a Mogni, L.V., *Characterization of nanosized maghemite particles prepared by microemulsion using an ionic surfactant*. Hyperfine Interactions, 2003. **148/149**: p. 103-108.
73. Siddique, M., Ahmed, E. a Butt, N.M., *Particle size effect on Mössbauer parameters in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles*. Physica B, 2010. **405**: p. 3964-3967.
74. Doriguetto, A.C., Fernandes, N.G., Persiano, A.I.C., Nunes, E., Greneche, J.M. a Fabris, J.D., *Characterization of a natural magnetite*. Physics and Chemistry of Minerals, 2003. **30**(5): p. 249-255.
75. da Costa, G.M., De Grave, E. a Vandenberghe, R.E., *Mossbauer studies of magnetite and Al-substituted maghemites*. Hyperfine Interactions, 1998. **117**(1-4): p. 207-243.

## Použité zkratky, symbolika

DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
FC	Teplotní závislost magnetizace měřená po vychlazení vzorku ve vnějším magnetickém poli (Field Cooled)
MCL	Střední velikost koherentních domén (Mean X-Ray Coherence Length)
MS	Mössbauerova spektroskopie (Mössbauer Spectroscopy)
LT-MS	Nízkoteplotní Mössbauerova spektroskopie (Low Temperature)
RT-MS	Mössbauerova spektroskopie za pokojové teploty (Room Temperature)
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
SQUID	Magnetometr založený na supravodivém kvantovém interferenčním jevu (Superconducting Quantum Interference Device)
SSA	Specifická plocha povrchu (Specific Surface Area)
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie (Transmission Electron Microscopy)
HR-TEM	Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (High Resolution Transmission Electron Microscopy)
TGA	Termogravimetrická analýza (Thermogravimetric Analysis)
XRD	Rentgenová prášková difrakce (X-Ray Diffraction)
ZFC	Teplotní závislost magnetizace měřená po vychlazení vzorku bez vnějšího magnetického pole (Zero Field Cooled)
a, c	(Å) velikost mřížkového parametru
A	(%) relativní zastoupení plochy subspektra v MS
$\delta$	(mms <sup>-1</sup> ) izomerní posun
$\Delta E_Q$	(mms <sup>-1</sup> ) kvadrupólové štěpení
$B_{hf}$	(T) hyperjemné magnetické pole
$B_{eff}$	(T) efektivní magnetické pole
$\Gamma$	(mms <sup>-1</sup> ) pološířka čáry
Hc- (Hc+)	(mT) záporná (kladná) koercitivita
Mr- (Mr+)	(Am <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> ) záporná (kladná) hodnota remanentní magnetizace
Ms- (Ms+)	(Am <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> ) záporná (kladná) hodnota saturační magnetizace
x	stechiometrie