

**UNIVERZITA PALACKÉHO  
V OLOMOUCI  
PRÍRODOVEDECKÁ FAKULTA**

Katedra fyzikálnej chémie



**VPLYV VEĽKOSTI NANOČASTÍČ  
OXIDOV ŽELEZA NA MAGNETICKÉ  
VLASTNOSTI A ICH NÁSLEDNÁ  
APLIKÁCIA V OBLASTI FERROFLUIDOV**

Diplomová práca

Autor: Bc. Karolína Pradeniaková

Vedúci práce: Mgr. Ondřej Malina Ph.D.

Olomouc 2024

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne pod vedením Mgr. Ondřeja Malinu, PhD. s použitím uvedenej literatúry. Práca bola vypracovaná na Katedre fyzikálnej chémie PŘF Univerzity Palackého v Olomouci

V Olomouci dňa .....

.....

Karolína Pradeniaková

### *Pod'akovanie*

*Ďakujem predovšetkým Mgr. Ondřejovi Malinovi, PhD. za vedenie tejto diplomovej práce, odbornú pomoc, trpezlivosť, čas a cenné rady, ktoré mi počas vypracovávania tejto práce poskytol. Ďalšie pod'akovanie patrí Mgr. Ivovi Medříkovi za pomoc so syntézami a v neposlednom rade RCPTM a Katedre fyzikálnej chémie Univerzity Palackého za poskytnutie priestoru na vypracovanie tejto práce.*

## **Bibliografická identifikácia**

Meno a priezvisko autora:	Karolína Pradeniaková
Názov práce:	Vplyv veľkosti nanočastíc oxidov železa na magnetické vlastnosti a ich následná aplikácia v oblasti ferrofluidov
Typ práce:	Diplomová
Pracovisko:	Katedra fyzikálnej chémie
Vedúci práce:	Mgr. Ondřej Malina, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2024
Abstrakt:	Cieľom práce je príprava a charakterizácia nanočastíc vybraných oxidov železa a ich následné použitie pri syntéze ferrofluidov. Ako charakterizačné metódy boli použité metódy transmisnej elektrónovej mikroskopie, dynamického rozptylu svetla, rentgenovej práškovej difraktometrie, Mössbauerovej spektroskopie a magnetických meraní
Kľúčové slová:	ferrofluid, nanočastice, oxidy železa
Počet strán:	60
Jazyk:	slovenčina

## **Bibliographical identification**

Author:	Karolína Pradeniaková
Title:	Effect of iron oxide nanoparticles size and its impact on magnetic properties with their subsequent application in preparation of ferrofluids
Type:	Master
Department:	Department of Physical Chemistry
Supervisor:	Mgr. Ondřej, Malina Ph.D
Published:	2024
Abstract:	The aim of this thesis is the synthesis and characterization of nanoparticles of selected iron oxides and their subsequent use in the preparation of ferrofluids. Transmission electron microscopy, dynamic light scattering, powder X-ray diffractometry, Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements were used as characterization methods.
Keywords:	ferrofluid, nanoparticles, iron oxides
Pages:	60
Language:	Slovak

## Veličiny a univerzálne konštanty

$E$  – energia

$E_{kin}$  – kinetická energia

$E_{recoil}$  – energia spätného rázu

$\lambda$  – vlnová dĺžka

$p$  – hybnosť

$m$  – hmotnosť

$v$  – rýchlosť

$f$  – frekvencia

$U$  – napätie

$U_{em}$  – elektromotorické napätie

$n$  – index lomu

$NA$  – numerická apertúra

$d_H$  – hydrodynamický polomer častice

$T$  – termodynamická teplota

$\Phi$  – magnetický indukčný tok

$B$  – magnetická indukcia

$H$  – intenzita magnetického poľa

$\eta$  – dynamická viskozita

$\tau$  – stredná veľkosť koherentných domén

$K$  – tvarový faktor

$\beta$  – šírka píku v polovici maxima (FWHM)

$\tau_N$  – Néelov relaxačný čas

$c$  – rýchlosť svetla vo vákuu

$299\,792\,458\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

$e$  – elementárny náboj

$1.602\,176\,634 \times 10^{-19}\text{ C}$

$m_e$  – hmotnosť elektrónu

$9.109\,383\,701\,5(28) \times 10^{-31}\text{ kg}$

$h$  – Planckova konštantka

$6.626\,070\,15 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{Hz}^{-1}$

$\mu_0$  – permeabilita vákua

$1.25663706212 \times 10^{-6}\text{ N}\cdot\text{A}^{-2}$

$k_B$  – Boltzmannova konštantka

$1.380\,649 \times 10^{-23}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Veličiny a univerzálne konštanty.....	6
1. Úvod .....	8
2. Teoretická časť .....	10
2.1 Definícia .....	10
2.2 História .....	11
2.3 Vlastnosti a správanie.....	12
2.3.1 Rosensweigova nestabilita .....	12
2.3.2 Superparamagnetizmus.....	13
2.3.3 Stabilita.....	14
2.4 Syntézy nanočastíc.....	15
2.5 Využitie .....	16
2.6 Oxidy železa .....	17
2.6.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	18
2.6.2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	18
2.7 Použité metódy .....	19
2.7.1 Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM).....	20
2.7.2 Dynamický rozptyl svetla (DLS) .....	22
2.7.3 Rentgenová prášková difrakcia (pXRD).....	23
2.7.4 Mössbauerova spektroskopia.....	25
2.7.5 Magnetometrické merania (VSM) .....	30
2.7.6 Magnetometrické merania (ZFC-FC).....	32
3. Praktická časť .....	33
3.1 Syntézy častíc a príprava ferrofluidu .....	33
3.2 Diskusia výsledkov .....	36
3.2.1 Transmisná elektrónová mikroskopia.....	37
3.2.2 Dynamický rozptyl svetla .....	40
3.2.3 Rentgenová prášková difraktometria.....	43
3.2.4 Mössbauerova spektroskopia – spektrá a parametre.....	46
3.2.5 ZFC-FC – závislosti .....	50
3.2.6 Hysterézne slučky .....	52
4. Záver.....	55
5. Conclusions.....	56
6. Použitá literatúra.....	57

# 1. Úvod

Pojem nanomateriály sa stal v posledných desaťročiach čoraz viac skloňovaným pojmom v dôsledku svojich zaujímavých vlastností a rozsiahleho využitia. Vo všeobecnosti pod pojmom nanomateriál rozumieme akúkoľvek štruktúru s minimálne jedným rozmerom pod hranicou 100 nm. Pod pojem nanomateriály spadajú rôzne štruktúry, pričom najznámejším a najrozšírenejším typom sú práve nanočastice, menej rozšírenými sú nanovlákná či nanovrstvy. Práve nanočastice v dôsledku svojich špecifických vlastností, ktoré ich oddeľujú od objemového materiálu nachádzajú svoje využitie napríklad v medicíne (látky s antibakteriálnymi alebo antivirotickými účinkami, biosenzory, MRI kontrastné látky, kontrolovaný presun liečiv)<sup>1-4</sup>, v kozmetike (súčasť opaľovacích krémov, deodorantov/antiperspirantov, dermokozmetiky)<sup>5-7</sup>, elektronike (tranzistory, polovodičové súčiastky, senzory, displeje, pamäťové zariadenia)<sup>8-11</sup> či enviromenálnej chémii (odstraňovanie polutantov)<sup>12</sup>.

Diplomová práca naväzuje na predošlú bakalársku prácu, ktorá bola venovaná podobnej téme – syntéze nanočastíc pre ich aplikáciu na prípravu ferrofluidov. V bakalárskej práci sa nám však nepodarilo pripraviť žiadnu vzorku, ktorá by vykazovala správne vlastnosti a správanie – pripravená bola magnetoreologická kvapalina, nie ferrofluid. Ide o jeden z hlavných dôvodov prečo sme sa v tejto oblasti rozhodli ostať a pokračovať v rovnakej téme – cieľom bolo nájdenie vhodných a ideálnych reakčných podmienok syntézy a príprava skutočného stabilného ferrofluidu. V porovnaní s predošlou bakalárskou prácou bolo pri tejto diplomovej práci pripravené väčšie množstvo vzoriek so vzájomne pozmenenými reakčnými podmienkami, čím sme dosiahli komplexnejší pohľad na syntézu a ich vplyv na vlastnosti pripravených nanočastíc. Takisto boli pre účely charakterizácie pridané merania pomocou Mössbauerovej spektroskopie pre určenie fázového zloženia spolu s metódou DLS pre určenie veľkosti.

V tejto diplomovej práci sme sa venovali špecifickej skupine nanočastíc – magnetickým nanočasticiam oxidov železa, ktoré sme následne využili pre prípravu ich koloidnej disperzie – ferrofluidu. Ide o zaujímavé tekutiny spájajúce magnetické správanie častíc, z ktorých sú tvorené spolu s dynamikou tekutín, čo vedie k zaujímavému správaniu takejto disperzie. Ferrofluidy našli využitie prevažne v inžinierstve, avšak v posledných rokoch pritiahli na rôznych sociálnych médiách pozornosť širšej verejnosti práve vďaka svojmu netypickému správaniu, predovšetkým v prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa.

Pre účely tejto práce popisujeme iba dva zo šiestich možných oxidov železa z dôvodu ich jednoduchej prípravy, dostupnosti reaktantov a ich vhodné magnetické vlastnosti.



Cieľom tejto diplomovej práce bola príprava nanočastíc správneho zloženia a veľkosti, ich charakterizácia a následné použitie pri príprave ferrofluidov. Práca je rozdelená na dve časti – teoretickú a praktickú. Časť teoretická obsahuje definície, popisy, vlastnosti a využitie nanočastíc oxidov železa a ferrofluidov spolu s teoretickým popisom použitých charakterizačných metód zatiaľčo praktická časť sa zaoberá syntézami nanočastíc, príprave ferrofluidu a výsledkom charakterizačných techník popísaných v teoretickej časti.

## 2. Teoretická časť

Táto časť diplomovej práce obsahuje definíciu a históriu samotného ferrofluidu, jeho špecifické fyzikálne vlastnosti a správanie. Takisto sa venuje popisu materiálov vhodných na prípravu ferrofluidov a rôznym princípom ich syntéz spolu s ich využitím. Samostatnou kapitolou je prehľad použitých charakterizačných metód spolu s ich teoretickým popisom.

### 2.1 Definícia

Pojem ferrofluid popisuje akúkoľvek koloidnú disperziu tvorenú magnetickými nanočasticami s rozmermi v rozsahu 10-100 nm.<sup>13</sup> Ako magnetický materiál pre dispergovanú fázu sa najčastejšie využívajú nanočastice rôznych oxidov železa, akými sú napríklad magnetit, maghemit, prípadne hematit, menej často sa v publikáciách stretáme s kobaltferitmi či feritmi iných prechodných kovov.<sup>14</sup> Dôležitým faktorom pri príprave stabilného ferrofluidu je správna surfaktácia častíc, bez ktorej by častice ľahko podliehali sedimentácii v gravitačnom či magnetickom poli – pre tieto účely možno použiť rôzne amfifilné molekuly, ako sú napríklad karboxylové kyseliny, fosfolipidy, proteíny či iné surfaktujúce látky. V neposlednom rade hrá pri príprave ferrofluidu rolu vhodné disperzné médium – typ sa odvíja od zvolenej povrchovo aktívnej látky a mechanizmu samotnej surfaktácie a princíp možno popísať heslom *podobné sa rozpúšťa* (v prípade koloidu disperguje) v *podobnom* z latinského *similia similibus solvuntur*.

Podobnou kvapalinou blízkou ku ferrofluidu je tzv. magnetoreologická kvapalina (angl. *magnetorheological fluid*), ktorá sa odlišuje veľkosťou použitých častíc – používa veľkosti okolo 1  $\mu\text{m}$ . Častice takýchto rozmerov sú príliš veľké na tvorbu stabilného koloidu, ako je ferrofluid. V blízkosti vonkajšieho magnetického poľa majú podobnú tendenciu zhlukovať sa vo vyvýšených útvaroch ako pri ferrofluidoch, avšak ich nestabilita spôsobuje lokálne zhustenie a teda aj výrazné zvýšenie viskozity, rádovo až tisícnásobne.<sup>15</sup> Takéto zmesi našli svoje využitie rôznych oblastiach ako napríklad tlmiče seizmických vibrácií, médium pre kontrolovaný transfer tepelnej energie či v biomedicínskych aplikáciách.<sup>16</sup>

## 2.2 História

Prvou zmienkou o magnetickej kvapaline analogickej so súčasným ferrofluidom je patent S.S. Papella z roku 1965 v ktorom popisuje dve prípravy pre nízkoviskozitnú kvapalinu s magnetickými vlastnosťami za účelom efektívneho presúvania paliva v bezťažovom stave.<sup>17</sup> Princípom článku je rozomieľanie práškového magnetitu spolu s disperzným médium a surfaktantom pre dosiahnutie častíc s rozmermi ideálne pod 100 nm. Za účelom surfaktácie autor použil kyselinu olejovú a ako disperzné médium nepolárny heptán. Pre oddelenie častíc bola zmes dekantovaná a dopĺňaná heptánom podľa potreby. Tento postup viedol ku syntéze disperzie magnetických nanočastíc s priemernou veľkosťou 135 nm. Druhá syntéza prebiehala podobne ako predošlá, avšak namiesto heptánu ako disperzného média autor použil zmes raketových palív s podobnými výsledkami – oba postupy viedli ku tmavohnedým až čiernym tekutinám s podobnými hodnotami viskozity ako pôvodné disperzné médium. Článok popisuje možnosť zvýšenia množstva surfaktantu za účelom skrátenia času potrebného na rozomletie materiálu na dostatočne malé častice, s najvyššou experimentálnou hodnotou až 10% kyseliny olejovej v zmesi. Koncept využitia magnetickej kvapaliny pre orientáciu a presun palív však nenašiel široké využitie a v súčasnosti sú takéto disperzie rozšírené v iných odvetviach.

Samotný termín *ferrofluid*, resp. ferrokvapalina bol prvýkrát použitý až v roku 1967, keď sa R. E. Rosensweig venoval skúmaniu vlastností magnetických kvapalín. Aktuálne je jedným zo zakladateľov firmy Ferrotec Corporation, ktorá sa venuje ferrofluidom na komerčnej úrovni.<sup>18</sup> Práve meno R. E. Rosensweig je spojené s viacerými patentami zameranými na ferrofluidy a ich špecifické vlastnosti spolu s viacerými publikáciami venujúcimi sa ich vlastnostiam.<sup>19</sup>

## 2.3 Vlastnosti a správanie

Ferrofluid ako zmes zložená z viacerých komponent spája rozličné vlastnosti každej z nich – magnetické vlastnosti spojené s dispergovanými časticami a tekuté a viskozitné vlastnosti spojené s disperzným médiom. V neposlednom rade zohráva dôležitú rolu surfaktujúca látka, od ktorej sa odvíja stabilita výsledného ferrofluidu, resp. jeho schopnosť odolávať silovému pôsobeniu, či už gravitačnému, magnetickému a podobne.

### 2.3.1 Rosensweigova nestabilita

Vlastnosťou typickou pre ferrofluid je tzv. *Rosensweigova nestabilita* alebo nestabilita normálového poľa. Bez prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa sa ferrofluid správa ako kvapalina, a teda viskozita je v každej jeho časti identická.<sup>20</sup> Ak je však ferrofluid vystavený vonkajšiemu magnetickému poľu, orientuje sa v smere magnetických siločiar tvorbou špecifických hexagonálne usporiadaných pík, ktoré však stále ostávajú bez zmeny viskozity – v objeme vyvýšenín sa hromadí samotný koloid a nie len zhustenie častíc. Vyobrazenie tohto správania je na obrázku 1.



**Obrázok 1:** Špecifické “ostne” ferrofluidu spôsobené pôsobením magnetického poľa<sup>21</sup>

### 2.3.2 Superparamagnetizmus

Superparamagnetizmus je špecifickým typom magnetizmu vyskytujúci sa v dostatočne malých feromagnetických alebo ferimagnetických nanočasticiach, pričom kritérium veľkosti (kritický superparamagnetický polomer) závisí od materiálu.<sup>22,23</sup>

Bez prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa je superparamagnetický materiál charakterizovaný náhodnými fluktuáciami smeru magnetizácie, čo vedie k ich vzájomnému vyrušeniu a teda celková magnetizácia materiálu je nulová. Tieto fluktuácie sú priamo späté s tepelnou energiou materiálu a priemerný čas medzi dvoma preklopeniami magnetického momentu popisuje Néel-Arrheniova rovnica (*rovnica 1*)

$$\tau_N = \tau_0 \frac{KV}{k_B T}$$

**Rovnica 1:** Néel-Arrheniova rovnica pre čas medzi dvoma fluktuáciami

kde  $\tau_N$  je Néelov relaxačný čas,  $\tau_0$  je charakteristický čas spojený s relaxáciou magnetických momentov a  $KV$  súvisí s energetickou bariérou potrebnou na preklopenie magnetického momentu.

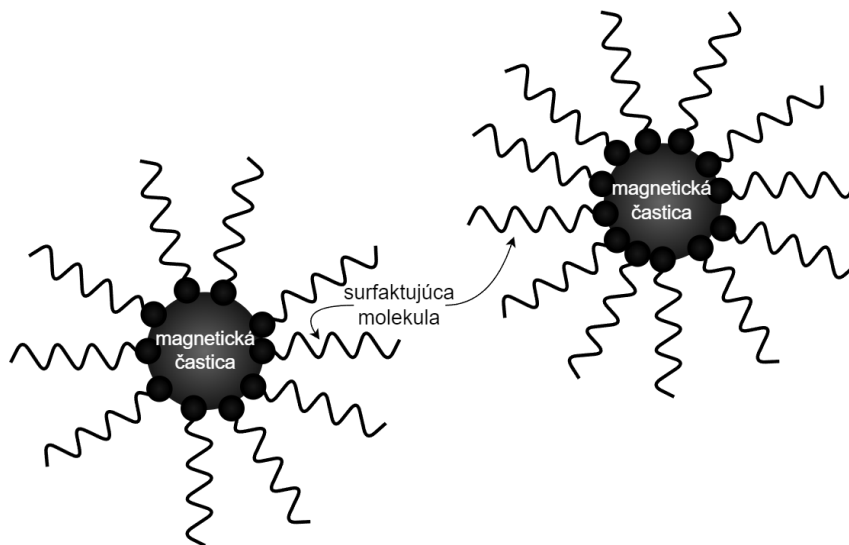
Magnetické fluktuácie možno pozorovať iba v špecifickom teplotnom rozhraní – dolnou hranicou superparamagnetického správania je tzv. blokováca teplota  $T_b$ , pri ktorej sa tepelná energia systému (častice) vyrovnáva hodnotám energetickej bariéry spôsobenej anizotropiou, ktorá zabraňuje náhodným fluktuáciám magnetických momentov. Hornou hranicou superparamagnetického správania je Curieova teplota  $T_C$ , pri ktorej vymizne akékoľvek magnetické správanie a nastupuje správanie paramagnetické.

Zaujímavé je správanie superparamagnetického materiálu v prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa – už pri nízkych intenzitách sa väčšina magnetických momentov orientuje v súhlasne, na rozdiel od feromagnetických alebo ferimagnetických materiálov však táto indukovaná magnetizácia vymizne pri odstránení silového pôsobenia a tieto systémy teda nevykazujú hysterézu.

### 2.3.3 Stabilita

Dôležitým faktorom pri príprave ferrofluidu je jeho stabilita, ktorá priamo ovplyvňuje jeho správanie – nestabilný ferrofluid nebude vykazovať napr. Rosensweigovu nestabilitu (kapitola 2.3.1). Pod pojmom stabilita rozumieme istú odolnosť voči aplikovaným silám alebo silovým poliám, ako je napríklad magnetické pole (priloženie magnetu ku vzorke), gravitačné pole (gravitačná sedimentácia) prípadne odstredivá sila (centrifugácia). Stabilita je dosiahnutá zvolením správneho surfaktantu vo vhodnom množstve, ktorý by mal zabrániť agregácii, prípadnej aglomerácii a s tým spojenej destabilizácii vzorky.

V prípade použitia amfifilných surfaktantov sú častice stabilizované stericke – častica je obalená dlhými nepolárnymi reťazcami analogicky ako micela (obrázok 2). Tieto reťazce zohrávajú dve hlavné úlohy – zabráňujú prílišnému priblíženiu častíc a zároveň umožňujú dispergáciu v nepolárnom médiu.<sup>24</sup>



**Obrázok 2:** Schématický diagram častíc ferrofluidu so surfaktantom viazaným na ich povrchu

Vo všeobecnosti sa pre popis stability koloidných systémov používa teória DLVO, ktorú sme použili v predošlej bakalárskej práci, avšak táto teória je špecifická pre vodné disperzie a bolo by ju teda možné použiť iba pre iónový ferrofluid – typ ferrofluidu využívajúci elektrostatické odpudivé sily pre surfaktáciu a vodné prostredie ako disperzné médium. Keďže však subjektom tejto práce je ferrofluid surfaktovaný, teória DLVO nie je aplikovateľná. Z tohto dôvodu bude táto práca vysvetľovať stabilizáciu a stabilitu častíc, resp. ferrofluidu modelom sterickej stabilizácie, ktorý je spomenutý vyššie.

## 2.4 Syntézy nanočastíc

Kvalita (fázové zloženie, čistota a veľkosť) nanočastíc zohráva dôležitú rolu pri príprave stabilného ferrofluidu, z čoho vyplýva použitie postupov vedúcich k materiálom s vhodnými vlastnosťami.

Vo všeobecnosti možno prípravy nanočastíc rozdeliť do dvoch hlavných kategórii, ktorými sú postupy *top-down* a *bottom-up*.

Syntézy typu *top-down*, teda zhora nadol, sú charakteristické tým, že vychádzajú z objemového materiálu, ktorý sa rôznymi procesmi dostáva až do nano rozmerov. Typickým postupom *top-down* je práve mechanické mletie, ktoré sme spomenuli v kapitole 2.2, prípadne laserová ablácia.

Oveľa viac používanými metódami sú však práve postupy *bottom-up*, zdola nahor, ktorých hlavnou výhodou je tvarovo a veľkostne uniformnejší produkt s menším počtom porúch v porovnaní s metódami *top-down*.<sup>25</sup> Príkladom metód *bottom-up* je práve chemická koprecipitácia, ktorá bola použitá v tejto práci, CVD (*chemical vapour deposition*), solvotermálne a hydrotermálne syntézy alebo metódy *sol-gel*.<sup>26,27</sup>

## 2.5 Využitie

Vďaka svojim unikátnym vlastnostiam nachádza ferrofluid ako materiál využitie v rôznych oblastiach. Tieto vlastnosti sú použité napr. pri ložiskách, tesneniach, tlmičoch nechcených vibrácií, senzoroch rýchlosti či lubrikáciu spojov v inžinierstve.<sup>28</sup> Patenty pre využitie ferrofluidov sú vyššie spomenuté v kapitole 2.2.

V medicíne je možné použiť tieto disperzie vďaka svojej nízkej toxicite ako kontrastnú látku pri MRI, prípadne ako látku pre magnetickú hypertermiu využívanú pri liečbe nádorových ochorení.<sup>29,30</sup>

Menej profesionálnym, avšak rovnako zaujímavým využitím ferrofluidu je jeho použitie na edukačné a popularizačné účely - vizualizáciu magnetického správania, resp. magnetických siločiar.<sup>31</sup> Ferrofluid je možné uschovávať v plastovej vialke, čím sa minimalizuje riziko vyliatia alebo rozbitia pri práci so študentami rozličných vekových kategórií. Zaujímavé vlastnosti ferrofluidov v posledných rokoch takisto pritiahli aj pozornosť širšej verejnosti vďaka sociálnym médiám, ako je napríklad YouTube alebo Instagram, kde počet príspevkov s tagom ferrofluid presiahol 10 000 príspevkov.<sup>32-34</sup> V neposlednom rade bolo hlavnou inšpiráciou pre výber témy tejto diplomovej (a predošlej bakalárskej) práce práve video zo sociálnej siete YouTube, kde autor popisoval syntézu ferrofluidu.<sup>32</sup>

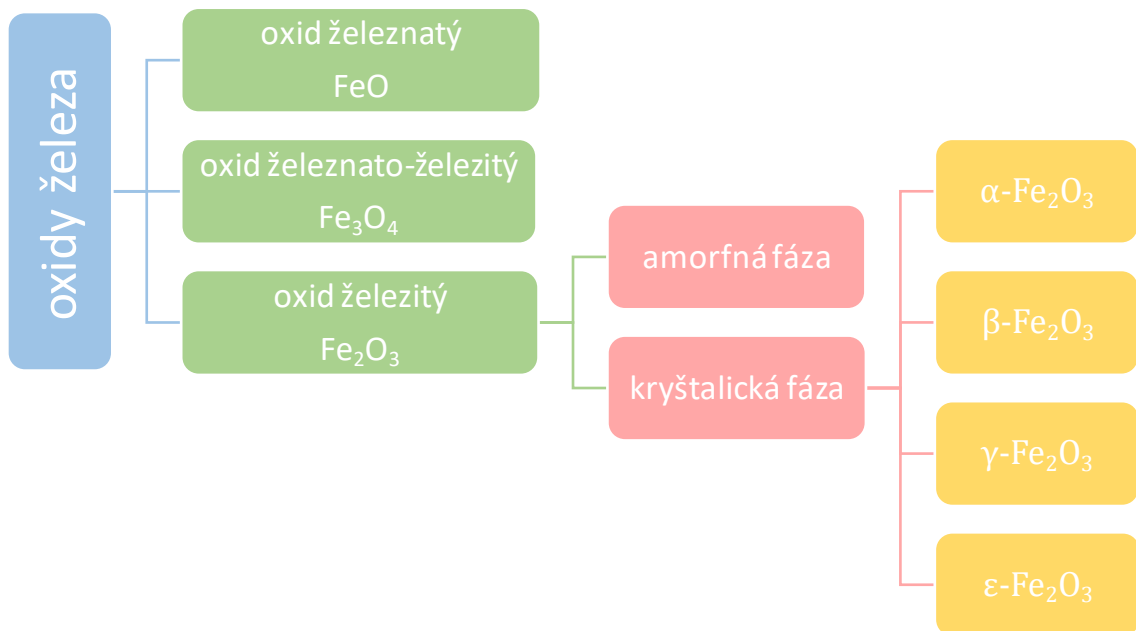


## 2.6 Oxidy železa

Oxidy železa sú ako dvojprvkové zlúčeniny kyslíka a železa v rôznych oxidačných stavoch v prírode rozšírenými látkami – či už v pedosfére ako zložky zemín bohatých na železo, prípadne v litosfére vo forme hornín, akými sú magnetit alebo hematit.<sup>35</sup> Oxidy so železom v oxidačnom stave +III vznikajú najčastejšie aeróbnym zvetrávaním vyvretých hornín, zatiaľčo zlúčeniny so železom v oxidačnom stave +II vznikajú zvyčajne zvetrávaním hornín bez dostatku kyslíka, prípadne pri vysokých teplotách.

V súčasnosti sú známe tri nehydratované oxidy železa podľa oxidačného čísla železa s ďalším delením podľa fáz. Súhrnné delenie oxidov železa obsahuje obrázok 3.

Pre účely tejto diplomovej práce bol výber oxidov, s ktorými sa pracovalo zredukovaný na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a fázu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  z dôvodu ich jednoduchej prípravy a vyhovujúcich magnetických vlastností. Popis týchto materiálov obsahujú nasledujúce podkapitoly.



**Obrázok 3:** Grafické znázornenie rozdelenia oxidov železa podľa oxidačného čísla a fázy

### 2.6.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Tento oxid so zmiešanou valenciou so systematickým názvom oxid železnato-železitý – Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>O<sub>4</sub> sa vyskytuje v prírode pod mineralogickým názvom magnetit. Jeho štruktúra je inverzne spinelová s Fe<sup>2+</sup> iónmi lokalizovanými v oktaédrických polohách a zvyšnými Fe<sup>3+</sup> iónmi rovnomerne rozdelenými medzi zvyšné oktaédrické a tetraédrické polohy. Z tejto štruktúry vyplýva kryštalická mriežka kubická plošne centrovaná s mriežkovým parametrom 0.8396 Å.<sup>35</sup> Kryštály magnetitu majú oktaédrický habitus a sú čiernej farby s hnedastými odleskami, zatiaľčo práškový magnetit má čisto čiernu farbu.

Magnetit je jeden z mála prirodzene sa vyskytujúcich ferimagnetických minerálov. Ako magneticky usporiadaný materiál má magnetit svoju vlastnú Curieovu teplotu prechodu do paramagnetického stavu, ktorá činí teplotu okolo 856 K.<sup>36</sup> Ďalším fázovým prechodom špecifickým iba pre tento oxid je tzv. Verweyov prechod – nízkoteplotný prechod, pri ktorom sa menia jeho magnetické, elektrické a tepelné vlastnosti vplyvom zmeny kryštalickej mriežky. Verweyova teplota pre magnetit je v rozsahu 80 – 125 K v dôsledku rôznych defektov a nestechiometrie, pod touto hodnotou sa mení kryštalická mriežka z vyššie spomenutej kubickej na monoklinickú.<sup>36</sup> Magnetit je možné laboratórne pripraviť viacerými typmi syntéz, najrozšírenejšie sú však metódy chemickej precipitácie/koprecipitácie, hydrotermálne postupy, sol-gel metódy alebo pyrolýza prekurzorov obsahujúcich železo.<sup>26,37–39</sup>

### 2.6.2 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tento oxid, známy pod názvom maghemit možno ako jednu z štyroch fáz podvojného oxidu železnato-železitého chemicky popísať rovnakou inverzne spinelovou štruktúrou ako vyššie spomenutý magnetit, avšak s nadbytkom Fe<sup>3+</sup> iónov namiesto Fe<sup>2+</sup>. Práve tento nadbytok spôsobuje zvýšenie celkového kladného náboja, ktorým je kompenzovaný vakanciami v oktaédrických pozíciách, čo vedie ku konečnej štruktúre kubickej jednotky s mriežkovým parametrom 0,83474 Å, ktorú možno znázorniť zápisom  ${}^{IV}Fe_8[{}^{VI}Fe_{13.3}\square_{2.67}]O_{32}$ , kde  $\square$  symbolizuje vakanciu a indexy *IV* a *VI* tetraédrické a oktaédrické polohy.<sup>35</sup> Ide o hnedastý až čierny materiál vyskytujúci sa vzácne v oktaédrických kryštáloch, častejšie ako povrchová vrstva na magnetite. Rovnako ako magnetit je aj maghemit feromagnet s Curieovou teplotou 890 K, pričom pri ďalšom zahrievaní prechádza maghemit na hematit (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pri teplote zhruba 970 K.<sup>40</sup> Keďže je má maghemit rovnakú štruktúru ako magnetit s rozdielom vyššieho oxidačného čísla, je možné pripraviť ho nízkoteplotnou oxidáciou (pre zamedzenie jeho prechodu na hematit) a teda je možné vychádzať z rovnakých syntéz, ako pri magnetite.<sup>41</sup>

## 2.7 Použité metódy

Použité charakterizačné metódy možno rozdeliť v poradí do troch hlavných kategórií, a to

### 1. Metódy pre stanovenie veľkosti a morfológie častíc

Veľkosť pripravených častíc priamo koreluje s ostatnými dôležitými vlastnosťami, ako je napríklad stabilita či magnetický charakter. Za týmto účelom bola použitá metóda transmisnej elektrónovej mikroskopie (TEM), dynamický rozptyl svetla (DLS), prípadne rentgenová prášková difrakcia (pXRD). Keďže ide o viacero metód, pohľad na veľkosť a morfológiu je podrobnejší a z dát možno stanoviť komplexné závery.

### 2. Metódy pre stanovenie chemického zloženia

Dôležitým faktorom kvality nanočastíc a teda aj z nich pripravených ferrokvapalín je práve chemické, resp. fázové zloženie – ako sme vyššie spomenuli (kapitola 2.5), už malé zmeny v oxidačných stavoch či vakanciách priamo ovplyvňujú výsledné vlastnosti a správanie, predovšetkým v magnetickom poli. Pre zistenie fázového zloženia bola využitá metóda rentgenovej práškovej difrakcie (pXRD) spolu s Mössbauerovou spektroskopiou.

### 3. Metódy pre stanovenie magnetických vlastností

Zrejme najdôležitejšou charakteristikou pripravených častíc je práve magnetické správanie v prítomnosti magnetického poľa – častice, ktoré nespĺňajú správne podmienky nebudú schopné vytvoriť funkčnú ferrokvapalinu. Magnetické vlastnosti priamo vyplývajú z veľkosti a zloženia, avšak metódy na ich určenie sú z dôvodu svojej dôležitosti rozdelené do vlastnej kategórie. Magnetické merania pozostávajú z určenia závislosti teploty a magnetizácie (ZFC-FC) a určenia magnetickej odozvy, resp. určenia hysteréznych kriviek.

### 2.7.1 Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)

Jednou z najviac využívaných metód pre určenie morfológie a veľkosti nanočastíc je práve transmisná elektrónová mikroskopia, ktorej princíp je obdobný klasickej optickej mikroskopii. Rozdielom je použitie prúdu urýchlených elektrónov na rozdiel od fotónov využitých v klasickej optickej mikroskopii. Práve použitie týchto elektrónov umožňuje vysoké rozlíšenie – maximálne teoretické rozlíšenie mikroskopu je dané nasledujúcou rovnicou

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \approx \frac{\lambda}{2NA}$$

**Rovnica 2:** *Vzťah pre rozlišovaciu schopnosť mikroskopu*

kde  $d$  je maximálne rozlíšenie,  $\lambda$  vlnová dĺžka použitého žiarenia,  $n$  index lomu a  $\alpha$  polovica otvorového uhlu kužeľu elektrónov. V zjednodušení platí vzťah druhý, kde je menovateľ nahradený tzv. numerickou apertúrou (NA). Z rovnice 2 vyplýva, že čím menšiu vlnovú dĺžku žiarenia mikroskop používa, tým nižšia je hodnota  $d$  a teda vyššie rozlíšenie. Keďže pre vlnovú dĺžku  $\lambda$  elektrónu urýchleného napätím  $U$  platí De Broglieho vzťah

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$$

**Rovnica 3:** *Vzťah pre výpočet vlnovej dĺžky elektrónu pri použití urýchľovacieho napätia metódou transmisnej elektrónovej mikroskopie*

kde  $h$  je Planckova konštanta,  $p$  hybnosť elektrónu,  $m$  jeho hmotnosť,  $e$  elementárny náboj, platí, že čím vyššie urýchľujúce napätie je použité, tým nižšia bude vlnová dĺžka, a v spojení s predošlou rovnicou 3 aj vyššie rozlíšenie. Práve táto vlastnosť je zodpovedná za vynikajúce rozlíšenie transmisných elektrónových mikroskopov – pre štandardné urýchľovacie napätia v rozmedzí 80 až 300 kV ide o vlnové dĺžky rádovo v  $10^{-11}$  až  $10^{-12}$  m. Ak predpokladáme hodnotu numerickej apertúry rovnú 0,01, rozlišovacia schopnosť mikroskopu je v ideálnom prípade v desiatkach nm.<sup>42</sup> Vyššie uvedený vzťah pre vlnovú dĺžku elektrónu je možné použiť iba pre nižšie urýchľovacie napätia (nižšie rýchlosti) – pri rýchlostiach blížiacich sa rýchlosti svetla  $c$  platí relativistický de Broglieho vzťah

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU(1 + \frac{eU}{2mc^2})}}$$

**Rovnica 4:** *Vzťah pre vlnovú dĺžku a urýchľovacie napätie s aplikáciou relativistických efektov*

Ako zdroj elektrónov je najčastejšie používaná rozžhavená kovová katóda (wolfrám, LaB<sub>6</sub>), prípadne ako studený zdroj elektrónové delo ( angl. *field emission gun* – FEG)<sup>43</sup>. Vzniknuté elektróny sú urýchľované elektrickým potenciálom so štandardným napätím v desiatkách až stovkách kV. Po prechode elektrónovou kondenzorovou šošovkou je prúd elektrónov sústredený na preparát, ktorý pre účely zhotovenia nesmie presahovať hrúbku 100-200 nm. Transmitované elektróny prechádzajú objektívom a následne projektorovou šošovkou na detektor.

Typy detektorov môžu byť rôzne. Štandardná, avšak historická metóda je fotografická doska pokrytá práškovou vrstvou ZnS, prípadne CdS, ktorý reaguje na prúd prejdejších elektrónov v kombinácii s fotografickým filmom obsahujúcim Ag<sup>+</sup> ióny, ktoré sa ožiarením redukujú na elementárne striebro. Modernejším prístupom je použitie CCD kamier (angl. *charge coupled device*), kde je najprv nutné scintilátorom, ako je napríklad YAG (Yttrito-hlinitý granát) transformovať elektróny na fotóny, ktoré sú na senzore CCD zaznamenávané. Tento senzor je často spojený s Peltierovým článkom za účelom chladenia detektoru a zvýšenia pomeru signal-to-noise.<sup>44</sup>

Tekutá vzorka je najčastejšie nanášaná v tenkej vrstve na kovovú podložnú sieťku (najčastejšie z medi, niklu alebo zinku) a necháva sa odpariť. Pre tuhé nepráškové vzorky je nutné získať tenký preparát pomocou mikrotomu alebo ultramikrotomu. Vzorky náchylné na reakciu s elektrónmi je možné stabilizovať kryofixáciou. Vzorka na sieťke musí byť pred vkladáním do mikroskopu dokonale vysušená, pretože vnútro tubusu obsahuje vysoké vákuum (pre zvýšenie strednej voľnej dráhy elektrónu a zamedzeniu interakcie elektrónov s časticami vzduchu v tubuse, rovnako ako zabráneniu výboja pri vysokých potenciálových rozdieloch).

Výsledným obrazom z transmisnej elektrónovej mikroskopie je projekcia vzorky do 2D fotky, je teda potrebné uvedomovať si, že ide iba o premietnutie do roviny a výsledky neobsahujú informáciu o objemovom materiáli. Aj napriek tejto skutočnosti je však možné pri väčšom množstve snímok tvoriť závery o morfológii a veľkosti častíc.

## 2.7.2 Dynamický rozptyl svetla (DLS)

Dynamický rozptyl svetla, takisto známy ako fotónová dynamická korelácia, je metóda používaná k stanoveniu veľkostnej distribúcie submikrónových častíc v roztoku. Ožiareníím malej častice monochromatickým laserom vzniká na tienitku neosvetlený bod (angl. *speckle pattern*). Prítomnosť veľkého množstva častíc vedie k tvorbe interferenčného obrazca, ktorý sa s časom a teda ďalšími meraniami mení. Práve v zmene pozorovanej intenzity je obsiahnutá informácia o veľkosti častíc vo vzorke – väčšie častice konajú difúziu pomalšie, ako menšie. Za spracovanie tejto informácie je zodpovedná tzv. korelačná funkcia, ktorej úlohou je korelovať fluktuácie intenzity s časom pre určenie rýchlosti difúzie, resp. difúzneho koeficientu  $D$ .<sup>45</sup> Metóda je teda založená na Brownovom tepelnom pohybe častíc, ktorý je závislý na veľkosti, resp. hydrodynamickom polomere pozorovanej častice podľa Einstein-Stokesovej rovnice

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

**Rovnica 5:** *Einstein-Stokesova rovnica pre hydrodynamický polomer častice*

kde  $d_H$  je hydrodynamický polomer častice,  $k$  Boltzmannova konštanta,  $T$  termodynamická teplota a  $\eta$  viskozita.

Merania touto metódou sú závislé od počiatočných parametrov použitého rozpúšťadla, ako je napríklad jeho viskozita či celková teplota vzorky. Podmienkou merateľnosti metódou DLS je dostatočne číra disperzia – vzorky so zákalom nie je možné zmerať a je potrebné ich riedenie.

Výstupom z merania DLS býva štandardne viacero intenzitných kriviek/distribúcií, pričom každá je založená na mierne rozdielnom princípe výpočtu. Pre prehľadnosť výsledkov je ideálne poskytnúť všetky štyri parametre, a to  $D_i$ ,  $D_v$ ,  $D_n$  a Z-average.  $D_i$  nesie informáciu o intenzitnej autokorelačnej funkcii, zatiaľčo  $D_n$  uvádza priemerný hydrodynamický polomer v suspenzii a počíta sa priamo z hodnôt intenzitnej autokorelačnej funkcie.  $D_v$  popisuje priemerný hydrodynamický polomer častice s rovnakým objemom a jeho nevýhodou je nepresnosť spôsobená nadhodnocovaním objemnejších častíc.<sup>46</sup> Posledným parametrom je Z-average, ktorý nepopisuje distribúciu, ale priemernú hodnotu pomocou výpočtu s použitím tzv. *cumulant analysis*.<sup>47</sup>

### 2.7.3 Rentgenová prášková difrakcia (pXRD)

Rentgenová difraktometria, prípadne rentgenová kryštalografia či rentgenová štruktúrna analýza je nedeštruktívna analytická metóda založená na interakcii kryštalickej vzorky s rentgenovým žiarením. Umožňuje stanovenie polôh jednotlivých atómov v mriežke, ich vzájomné väzbové uhly a dĺžky, čím nachádza využitie v určovaní fázového zloženia kryštalických látok.

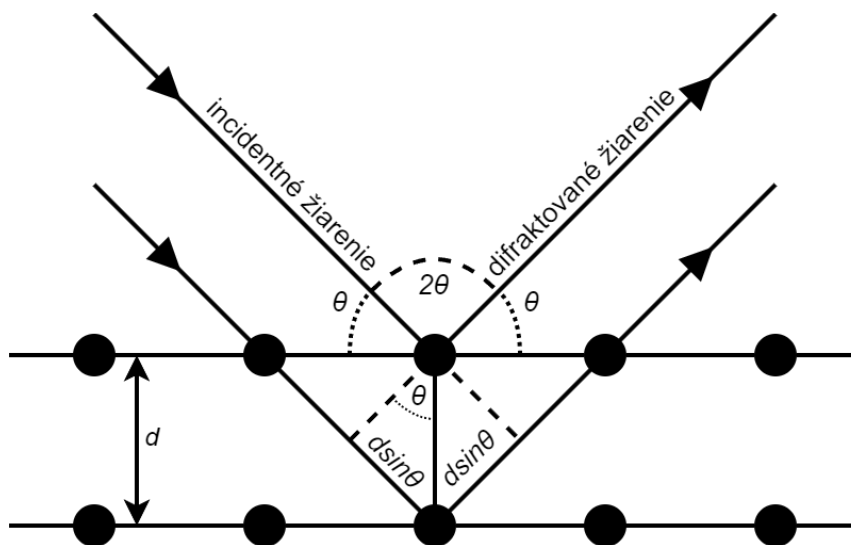
Princíp rentgenovej difraktometrie je založený na difrakcii (pružnom ohybe) monochromatického rentgenového žiarenia na vnútornej štruktúre vzorky, čo pri kryštalickej vzorke (s periodickou štruktúrou) vedie ku vzniku konštruktívnej a deštruktívnej interferencie a teda interferenčných miním/maxím. Vzorky amorfneho charakteru nevykazujú interferenčné obrazce žiadne.

Základnou rovnicou popisujúcou difrakciu na kryštalickej mriežke je Braggova rovnica, ktorú možno zapísať

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

**Rovnica 6:** Braggov difrakčný zákon

kde  $n$  je rád difrakcie (vyjadrujúci celým číslom násobok posunu vlnovej dĺžky),  $\lambda$  je vlnová dĺžka použitého žiarenia,  $d$  je medzirovinná vzdialenosť atómových rovín a  $\theta$  difrakčný uhol. Táto rovnica je postačujúca pre vyjadrenie z roviny, resp. 2D projekcie kryštalickej mriežky a jej grafické znázornenie je na obrázku 3. Matematicky je možné rovnicu odvodiť z fázového rodielu podľa goniometrických funkcií v trojuholníku (jeden fázový posun zodpovedá  $d \cdot \sin\theta$ ).



**Obrázok 3:** Grafické znázornenie Braggovho difrakčného zákona pre dve atómové roviny

Ako zdroj rentgenového žiarenia pri XRD možno využiť viacero druhov, pričom najviac rozšírený zdroj je klasická rentgenka (elektroda z rozzhavenej wolfrámovej katódy a kovovej anódy v sklenenej banke), prípadne jej úprava na rentgenku s rotačnou anódou. Oba druhy je potrebné intenzívne chladiť, keďže väčšina energie sa mení na nevyužiteľnú tepelnú energiu. Ďalším druhom zdroja je synchrotron, avšak pre účely nekomerčného merania vzoriek v menších množstvách je nevyužiteľný z dôvodu nepraktickosti kvôli svojej veľkosti a vysokej cene.

Najviac rozšírenými detektormi rentgenového žiarenia sú film (historicky), transducery (prevodníky) – založené na ionizácii plynu v banke, čím vzniká prúd, prípadne scintilačné počítače v kombinácii s fotonásobičom.

XRD povoľuje analýzu aj vzoriek, ktoré nie sú vo forme monokryštálu ale prášku. V takomto prípade ide o rentgenovú práškovú difraktometriu (pXRD), avšak táto metóda je zameraná primárne na overenie fázového zloženia vzorky a nie jej vnútornej štruktúry. Kryštalinity vo vzorke sú orientované náhodne a teda difraktovať budú pod rôznymi uhlami – uhol incidencie je potrebné meniť, či už rotáciou samotnej vzorky alebo páru zdroj/detektor. Výsledkom sú viaceré difrakčné píky zodpovedajúce špecifickým rovinám v kryštalinitách.

Pomocou tejto metódy je možné stanoviť strednú veľkosť koherentných domén pomocou Scherrerovej rovnice

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

**Rovnica 7: Scherrerova rovnica**

kde  $\tau$  je stredná veľkosť koherentných domén,  $K$  je tvarový faktor (v publikáciách pre nanočastice oxidov železa štandardne s hodnotami 0.9),  $\lambda$  je vlnová dĺžka,  $\beta$  je šírka píky v polovici maxima (FWHM) v radiánoch a  $\theta$  je Braggov uhol. Pod pojmom koherentná doména rozumieme oblasť kryštalického materiálu, v ktorom sú atómové roviny usporiadané tak, aby došlo ku koherentnej interferencii žiarenia. Hodnota strednej veľkosti v sebe nesie informácie o veľkosti kryštalinit, ich kvalite, prípadne fázovom zložení.

Ako charakterizačná metóda chemického zloženia je teda pXRD vhodná pre overenie veľkosti častíc, avšak nie je korektné opierať sa o údaje o veľkosti len z tejto metódy, ale v kombinácii s metódami ako je v našom príklade napríklad TEM, prípadne DLS.



## 2.7.4 Mössbauerova spektroskopia

Mössbauerova spektroskopia je spektroskopická metóda založená na Mössbauerovom jave, ktorý je takisto známy ako bezodrazová nukleárna jadrová rezonancia. Objav tohto javu v roku 1958 nemeckým fyzikom Rudolfom Mössbauerom viedol k novým možnostiam skúmania atómových jadier, konkrétne ich energií a jemných štruktúr v jadrových spektrách. Ide o kvantový fyzikálny jav týkajúci sa interakcie gama fotónov s atómovými jadrami. Vysoká selektivita k špecifickým atómom (Fe, Ni, Zn a i.) umožňuje získať informácie o atómových jadrách, takisto ako ich chemickom okolí. Ide o kvalitatívnu a zároveň kvantitatívnu analýzu.<sup>48-51</sup>

Pod pojmom rezonancia alebo rezonančná absorpcia rozumieme tendenciu systému absorbovať žiarenie o energii zhodnej s jeho vnútornou energiou. Pre pozorovanie Mössbauerovho javu na atómových jadrách je teda nutné zvoliť zdroj žiarenia o takej energii, aby sa rovnala energiám prechodov v jadre atómu. Prechody zodpovedajú energiám stoviek keV až jednotiek MeV podľa izotopu a daného prechodu, a teda je možné vyvolať absorpciu gama fotónov o správnych energiách.

Pre voľné atómy (napríklad plyn) je rezonancia nemožná, pretože energia emitovaného gama fotónu je zmenšená o energiu spätného rázu, ktorý emisia sama o sebe vyvolala, zatiaľčo absorbujúci atóm vyžaduje vyššiu energiu ako je energia samotného jadrového prechodu z toho istého dôvodu – časť energie je konvertovaná do spätného rázu. Z tohto dôvodu nie je možné pozorovať rezonanciu pre voľné atómy, ale pre atómy viazané v kryštalickej mriežke, kde sa energia spätného rázu minimalizuje.

Pre pozorovanie Mössbauerovho javu musia byť splnené dve podmienky:

1. Excitovaný stav izotopu, ktorý chceme sledovať musí mať malú energiu, aby bola kryštalická mriežka schopná absorpcie fotónu vyžiareného pri prechode na základný stav (vyššie energie majú dopad na Dopplerovské rozširovanie spektrálnych línií, čím sa výrazne znižuje presnosť meraní)
2. Žiarič musí mať dostatočne dlhú dobu života (zvýšenie pomeru signal-to-noise, vyššia stabilita signálu a ďalšie praktické dôvody)

Najviac rozšíreným prvkom, ktorý je metódou Mössbauerovej spektroskopie študovaný je práve železo  $^{57}\text{Fe}$  a pre analýzu týchto vzoriek je najviac rozšírený žiarič  $^{57}\text{Co}$  s polčasom rozpadu 271,8 dní.<sup>52</sup>

Pri emisii alebo absorpcii fotónu atómovým jadrom platí zákon zachovania hybnosti (rovnica 8)

$$m_1 v_1 = \frac{E_\gamma}{c}$$

**Rovnica 8:** Zákon zachovania hybnosti pre interakciu atómového jadra a incidentného fotónu

kde  $p_1$  a  $p_2$  sú hybnosti,  $m_1$  hmnotnosť jadra a  $v_1$  jeho rýchlosť,  $E_\gamma$  energia gama fotónu a  $c$  rýchlosť svetla vo vákuu.

V prípade emisie alebo absorpcie voľným atómom (neviazaným v kryštalickej mriežke) jadro získava energiu spätného rázu (angl. *recoil energy*)  $E_{recoil}$ , ktorá je vyplýva z rovníc 9-13 nasledovne

$$\begin{aligned} E_{kin} &= \frac{1}{2} m v^2 \\ p &= m v \\ p^2 &= m^2 v^2 \\ m v^2 &= \frac{p^2}{m} \\ E_{recoil} &= \frac{p^2}{2m} = \frac{p^2 c^2}{m c^2} \end{aligned}$$

**Rovnica 9-13:** Odvodenie vzťahu pre energiu spätného rázu pri absorpcii/emisii fotónu

Ako sme vyššie spomenuli, jadrá atómov, ktorých sa však Mössbauerov jav týka nie sú voľné, ale pevne viazané v kryštalickej mriežke. Spätný ráz je absorbovaný mriežkou – výraz  $m$  v rovnici bude rovný hmotnosti celej mriežky a teda jeho energia bude veľmi nízka. Ide o jeden z dôvodov, prečo Mössbauerov jav nazývame bezodrazovým, aj keď k spätnému rázu dochádza, ibaže v oveľa menšej miere. Ďalším dôvodom je fakt, že študované atómy bývajú relatívne ťažké, čo takisto ovplyvňuje odrazovú energiu. Dôsledkom minimálnej energie spätného rázu sú úzke a intenzívne píky s vysokým rozlíšením, z čoho vyplýva vysoká rozlišovacia schopnosť tejto metódy.

Ďalším dôležitým pojmom pre Mössbauerov jav je Dopplerov posun alebo Dopplerov jav. Rozumieme ním zmenu frekvencie/vlnovej dĺžky elektromagnetického alebo akustického dôsledkom pohybujúceho sa zdroja tohto vlnenia alebo jeho pozorovateľa. Ak  $f_0$  je frekvencia zdroja,  $f$  je frekvencia u nehybného pozorovateľa,  $v$  je rýchlosť šírenia vln v danom médiu (pre elektromagnetické vlnenie udávame rýchlosť svetla pre dané médium) a  $v_{s,r}$  je relatívna rýchlosť zdroja voči pozorovateľovi (kladná popisuje vzd'ľovanie, záporná približovanie) platí *rovnica 14*

$$f = \frac{f_0(v)}{v + v_{s,r}}$$

**Rovnica 14:** *Vzťah popisujúci Dopplerov jav*

Pre Mössbauerovu spektroskopiu je Dopplerov jav dôležitou súčasťou, pretože popisuje zmenu energií spôsobených pohybom emitujúcich jadier, čo vedie ku zmene energie vyžiarených gama fotónov. Zdroj žiarenia je v pohybe o rýchlosti  $v$  vzhľadom ku vzorke, čím vzniká Dopplerovský posun energií popísaný *rovniciou 15*

$$\Delta E = \frac{E_\gamma v}{c}$$

**Rovnica 15:** *Vzťah pre Dopplerovský energetický posun spôsobený zmenou rýchlosti*

Ak by boli všetky pozorované atómy navzájom zhodné a v rovnakom prostredí, energie jednotlivých absorpčných prechodov by boli identické. Keďže však chemické okolie atómov zhodné nie je, energie prechodov sa posúvajú dôsledkom hyperjemných interakcií. Hyperjemné interakcie popisujú interakciu jadra s okolitými elektrónmi/svojim okolím a ide kombináciu viacerých efektov

### 1. Izomérický posun $\delta$

Tento posun, takisto známy ako elektrická monopólová interakcia, vzniká elektrostatickými (Coulombickými) interakciami medzi nábojom pozorovaného jadra a elektrónmi a teda popisuje elektrónovú hustotu v okolí pozorovaného jadra.<sup>48,50</sup> V najväčšej miere ide o elektróny s orbitálov, ktoré majú najvyššiu tendenciu penetrácie – ich hustota pravdepodobnosti výskytu (elektrónová hustota) je najvyššia v blízkosti jadra v porovnaní s orbitálmi  $p$ ,  $d$  a  $f$ .

### 2. Kvadrupólové štiepenie $E_Q$

Kvadrupólové štiepenie, prípadne kvadrupólová interakcia, je efekt vyplývajúci z neuniformného rozdelenia jadrového náboja – v prípade sférickej symetrie a jednotného náboja, a teda vyšším spinovým kvantovým číslom ako  $1/2$  by bola hodnota energie kvadrupólového štiepenia  $E_Q$  nulová. Hodnoty  $E_Q$  sú takisto nulové v istých špecifických prípadoch, napríklad pri kubickej symetrii extranukleárných nábojov (mriežkových nábojov a elektrónov).<sup>51</sup>

Toto štiepenie teda nesie informáciu o grandiente okolitého elektrického poľa, spôsobené prítomnosťou elektrónov, v interakcii s vnútornými elektrónovými hladinami jadra. V praxi je možné pomocou hodnôt kvadrupólového štiepenia (rozdielu energií/rýchlostí daných rozštiepených pík) určiť oxidačné stavy, spinové stavy, prípadne symetriu.

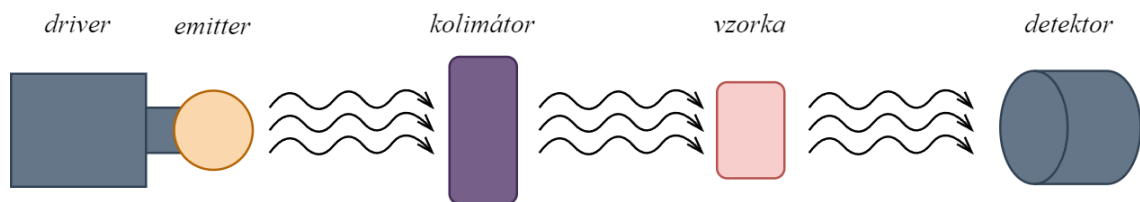
### 3. Magnetické hyperjemné interakcie $B_{hf}$

Efekt analogický s klasickým Zeemanovým javom, avšak aplikovaný pre energetické hladiny v jadre atómu. Magnetické štiepenie energetických hladín vyplýva z interakcie jadrového magnetického momentu a magnetického poľa elektrónov. Jadro s nenulovým magnetickým dipólovým momentom interaguje s magnetickým poľom v jeho blízkosti, čo vedie k ďalšiemu štiepeniu jadrových energetických hladín.

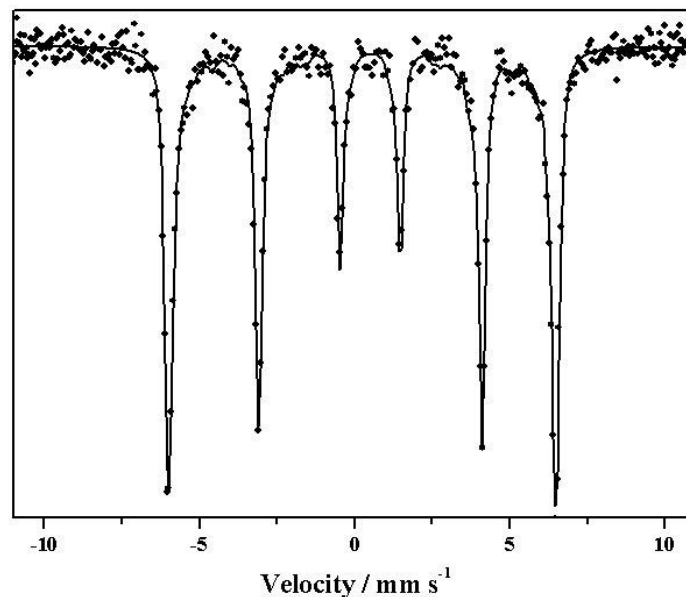
Energetické zmeny spôsobené hyperjemnými interakciami sú minimálne (rádovo v meV), aby boli však jadrá opäť v rezonancii, je nutné zmeniť energiu žiarenia pomocou Dopplerovho posunu podľa rovnice 15. Z tohto dôvodu je výstupom z experimentu závislosť rýchlosti (mm/s) na intenzite prejdeného žiarenia, prípadne na absorbancii (viď obrázok 5). Pri rýchlostiach, kde nastáva rezonancia je veľká miera žiarenia absorbovaná, a teda intenzita gama fotónov dopadajúcich na detektor sa znižuje.

Experiment je zložený z viacerých súčastí (obrázok 4)

4. Driver (ovládač) – pohybuje žiarič meranou rýchlosťou (štandardne v jednotkách mm/s)
5. Emitter (žiarič) – materiál schopný emisie gama fotónov (napr.  $^{57}\text{Co}$ )
6. Kolimátor – filter lúčov nedopadajúcich kolmo naň
7. Vzorka – materiál, ktorého vlastnosti meriame
8. Detektor – proporcionálny počítač, scintilačný alebo polovodičový (Si, Ge)



**Obrázok 4:** Zjednodušená schéma experimentu Mössbauerovej spektroskopie s detekciou prejdeného žiarenia



**Obrázok 5:** Typické Mössbauerovské spektrum pre  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  (goethit) <sup>53</sup>

### 2.7.5 Magnetometrické merania (VSM)

Magnetometrické merania použité pre účely tejto práce sú založené na Faradayovom zákone elektromagnetickej indukcie (rovnicca 16), ktorý popisuje vznik elektromotorického napätia  $U_{em}$  v uzavretom elektrickom obvode spôsobený zmenou magnetického indukčného toku  $\Phi$  podľa nasledujúceho vzťahu

$$U_{em} = - \frac{d\Phi}{dt}$$

**Rovnicca 16:** *Faradayov zákon elektromagnetickej indukcie*

Magnetický indukčný tok je definovaný ako integrál vektoru magnetickej indukcie danou plochou  $S$  a teda platí vzťah

$$\Phi = \iint B dS$$

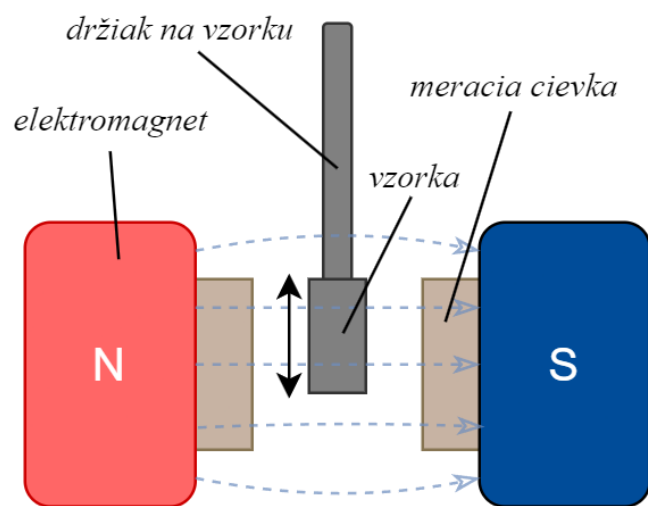
**Rovnicca 17:** *Vzťah pre magnetický indukčný tok*

Vyššie spomenuté elektromotorické napätie na cievke priamo koreluje s magnetizáciou  $M$  vzorky podľa rovnice

$$B = \mu_0(H + M)$$

**Rovnicca 18:** *Vzťah pre magnetickú indukciu, magnetizáciu a intenzitu magnetického poľa*

Pri typickom meraní VSM (angl. *vibrating sample magnetometer*) je vzorka vložená do magnetometra pri známej intenzite externého magnetického poľa a rozvibrovaná stálou frekvenciou, čím sa periodicky mení hodnota indukovaného elektromotorického napätia, ktorá podľa rovnice 18 priamo súvisí s magnetizáciou.<sup>54</sup> Zjednodušená schéma magnetometra s vibrujúcou vzorkou je vyobrazená na obrázku 6.



**Obrázok 6:** Zjednodušená schéma magnetometra VSM

## 2.7.6 Magnetometrické merania (ZFC-FC)

Podstata metódy ZFC-FC je založená na meraní tepelnej závislosti a magnetizácie v stave bez a s prítomnosťou vonkajšieho magnetického poľa. Pomocou tohto typu merania je možné stanoviť rôzne vlastnosti pozorovaného materiálu, napríklad veľkosť častíc a veľkostnú distribúciu, prípadne superparamagnetické prechody.

Prvou časťou merania je krivka ZFC (angl. *zero field cooled*), kedy je vzorka vložená pri izbovej teplote do magnetometra, nacentrovaná pri nízkej intenzite magnetického poľa, zvyčajne  $\leq 1$  Oe a postupne v nulovom magnetickom poli chladená na najnižšiu možnú teplotu. Pri tejto teplote sa vzorka teplotne stabilizuje a bez prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa postupne ohrieva, čím sa získava krivka ZFC. Priebeh tejto krivky je pre superparamagnetické materiály charakterizovaný svojim maximom – tzv. blokovaciu teplotou  $T_B$ . V tomto bode nastáva ku zvýšeniu magnetickej susceptibility častíc v dôsledku zablokovania ich magnetických momentov. Hodnoty magnetizácie následne pozvoľna klesajú, keďže zablokované magnetické momenty prispievajú ku celkovým hodnotám magnetizácie v menšej miere.

Krivka FC (angl. *field cooled*) je meraná analogicky ako krivka ZFC, avšak s aplikovaným magnetickým poľom po zastabilizovaní vzorky pri najnižšej teplote. Tento priebeh však pre superparamagnetické materiály pri klesajúcej teplote vykazuje postupný nárast celkovej magnetizácie v dôsledku orientovania magnetických momentov v smere vonkajšieho magnetického poľa.

Obe krivky pre superparamagnetické materiály sa pri vyšších teplotách prekrývajú, avšak pri tzv. teplote ireverzibility  $T_{irr}$  sa od seba priebeh ZFC a FC merania oddelí. Táto teplota v sebe nesie informáciu o anizotropii materiálu a počiatku blokovania superspinov, ktoré patria najväčším časticiam v pozorovanom systéme – rozdiel  $T_{irr}$  a  $T_B$  teda možno použiť ako kvantitatívne merítko veľkostnej distribúcie častíc – vzorky s malým rozdielom týchto teplôt zvyknú vykazovať užšiu veľkostnú distribúciu, zatiaľčo veľký rozdiel rozsahu týchto teplôt koreluje s širšou veľkostnou distribúciou častíc.



### 3. Praktická časť

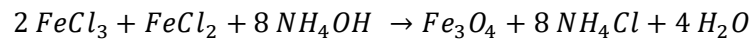
Táto časť diplomovej práce je venovaná syntézam nanočastíc a ich následnej aplikácii pri príprave ferrofluidov. Obsahuje takisto popis použitých experimentálnych techník spolu s prehľadom výsledkov a dôležitých parametrov pre každú charakterizačnú metódu.

#### 3.1 Syntézy častíc a príprava ferrofluidu

Princíp prípravy všetkých 13 vzoriek je založený na Massartovej koprecipitačnej metóde<sup>37</sup>, pričom rozdielmi medzi vzorkami bolo množstvo surfaktantu, použitej zásady ku prebehnutiu reakcie, poradie reaktantov a finálna fixácia častíc. Z dôvodu zvýšenia prehľadnosti syntéz sú základné informácie obsiahnuté v tabuľke 1. Vzorky zo syntéz sú číslované vzostupne počínajúc syntézou 1 s názvom *KPM1*, analogicky až po vzorku 13 s názvom *KPM13*.

Použité chemikálie: FeCl<sub>3</sub> (Lach-Ner), FeCl<sub>2</sub> (Merck), NH<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich), kyselina olejová (Sigma-Aldrich), HCl (Lach-Ner), petrolej (Severochema)

Základom syntéz je reakcia prebiehajúca podľa nasledovnej rovnice



**Rovnica 19:** *Rovnica popisujúca vznik magnetitu metódou koprecipitácie z chloridov v alkalickej prostredí*

Ako zdroj Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> boli použité príslušné chloridy v stechiometrickom pomere 2:1 (viď *rovnica 19*), ktoré boli po rozpustení prevedené do trojhrdlej banky a doplnené na celkový objem 100, prípadne 300 ml (podľa syntézy a množstva chloridov). Zmes bola ponechaná pod miešadlom pri stanovenej teplote, čase a rýchlosti otáčok 600 RPM. Ďalším krokom bol prídavok amoniaku, pričom množstvo sa odvíjalo od počiatočnej hmotnosti chloridov, so presnými hodnotami uvedenými v *tabuľke 1*. Pri všetkých syntézach bol celkový objem amoniaku pridaný naraz s výnimkou syntéz označených znakom \*, kde sme celý uvedený objem dávkovali pomalšie po kvapkách. Pri syntéze 12 prídavku amoniaku predchádzal prídavok surfaktantu, ktorý je však štandardne pridávaný až po nukleácii a spotrebovaní amoniaku potrebného na dokončenie reakcie tvorby magnetitových nanočastíc. Surfaktované častice mohli byť priamo premývané vodou a následne etanolom a magneticky dekantované, alebo pre neutralizáciu povrchových nábojov okyslené malým množstvom 0,1M HCl až do momentu, kedy častice nezačali precipitovať bez aplikácie magnetického poľa. Nakoniec boli premyté častice ponechané v digestori pre odparenie prebytočného etanolu a vysušenie po dobu viacerých dní.

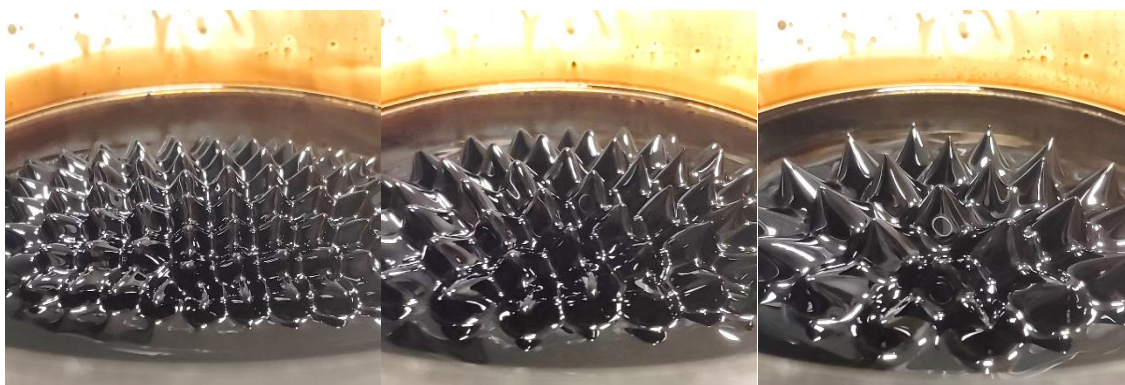
vzorka		KPM1	KPM2	KPM3	KPM4	KPM5	KPM6	KPM7	KPM8	KPM9	KPM10	KPM11	KPM12	KPM13
reaktanty	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (g)	1,5	1,4	1,4	4,5	4,5	4,5	4,5	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (g)	4	3,9	3,9	12	12	12	12	4	4	4	4	4	4
	NH <sub>4</sub> OH (ml)	4,5	7	7	21	21	21	21	4,5	4,5	10	10	10	10
	OA (ml)	3,1	1,2	0,4*	9	9	9*	9	3,1	3,1	4	4	5	5
objem vody (ml)		100	100	100	300	300	300	300	100	100	100	100	100	100
teplota (°C)		ST	80	80	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST
miešanie (bez OA) (min)		20	5	5	10	10	10	10	5	5	5	5	5	5
miešanie (OA) (min)		10	15	15	10	10	10	10	20	20	20	20	20	20
premývanie		áno	áno	áno	áno	áno			áno	áno	áno	áno	áno	áno
okysľovanie							áno	áno			áno			
množstvo produktu (g)		1,8	2,1	1,8	1,2	1,4	1,5	1,5	1,6	1,5	0,7	0,6	0,9	2,2

**Tabuľka 1:** Prehľad syntéz 1 až 13

Suché častice boli zvážené a následne rozotreté v achátovej miske pripravené na ďalšie použitie, niektoré syntézy však viedli ku vlhkému, resp. olejovitému materiálu, ktorý bolo takmer nemožné rozotrieť a zväžiť – z tohto dôvodu sú hmotnosti istých vzoriek, konkrétne *KPM6*, *KPM7* a *KPM9* označené odhadom hmotnosti materiálu s hodnotou 1,5 g produktu. Keďže boli produkty vystavné premývaniu vodou a nefarbili ju, predpokladáme, že surfaktácia kyselinou olejovou bola aspoň sčasti úspešná a častice sa správali polárne..

Zo vzoriek bolo pre účel prípravy ferrofluidu do sklenenej vialky vždy odobrané množstvo s ekvivalentnou hmotnosťou, so zámerom zachovať hmotnostný pomer petrolej:častice rovný 1:1. Vialky boli následne vložené do ultrazvukového kúpeľa, až kým nebola dosiahnutá správna miera disperzie a kvapalina neobsahovala hrudky. Schopnosť väčšiny vzoriek byť rozdispergovaná v petroleji takisto potvrdzuje aspoň sčasti správnu mieru surfaktácie a polárny charakter. Až po pozorovaní správania tejto kvapaliny v blízkosti magnetu bolo možné usudzovať úspech syntézy – zistili sme, že aj veľmi podobne vyzerajúce produkty z rovnakej série syntéz v ten istý deň vykazujú výrazne odlišné správanie. Pre účely charakterizácie boli stanovené spolu štyri vzorky, z ktorých dve tvorili ferrofluid a dve nie. Vzorky, pri ktorých sme pozorovali silnú mieru agregácie, resp oddeľovania kvapalného média od častíc, neboli charakterizované vôbec – predpokladáme však pri nich dve možnosti, prípadne ich kombináciu: príliš veľké častice a/alebo nedostatočná (*KPM3*), resp. nadbytočná (*KPM10*) miera surfaktácie.

Vzorky *KPM1* a *KPM2* boli zvolené pre charakterizáciu ako schopné tvorby charakteristických štruktúr popísaných Rosensweigovou nestabilitou (kapitola 2.3.1), pričom ich výška a hustota priamo závisí od intenzity magnetického poľa v blízkosti vzorky – obrázky 7 - 9 obsahujú ukážku nami pripraveného ferrofluidu v rôznych vzdialenostiach od magnetu.



**Obrázok 7-9:** Zmena správania ferrofluidu zo syntézy *KPM2* so zvyšujúcou sa vzdialenosťou od magnetu (zľava doprava)

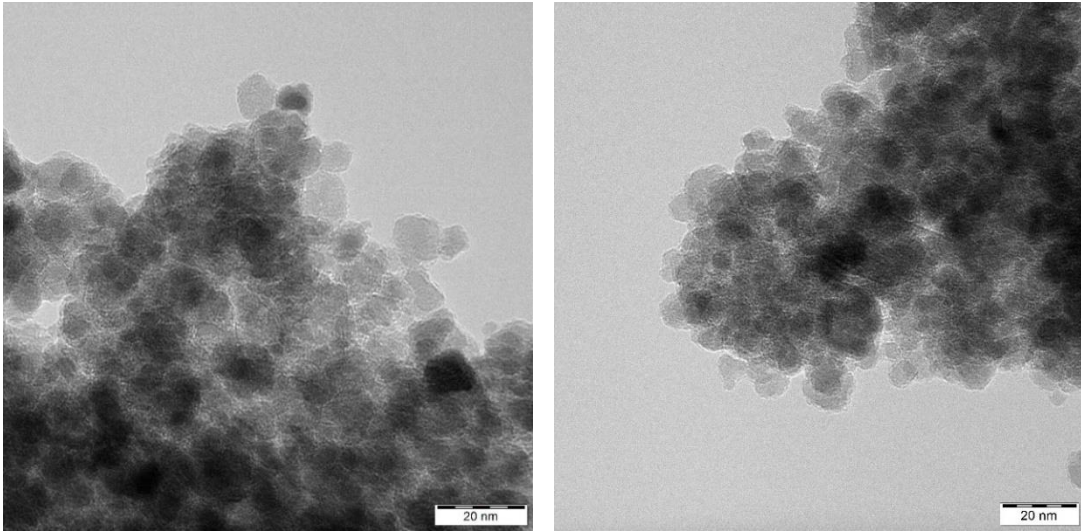
### 3.2 Diskusia výsledkov

Charakterizácia vzoriek použitím vyššie spomenutých metód (kapitola 2.7) bola prevedená na vybraných vzorkách z dôvodu vyťaženia charakterizačných techník a kompaktnosti výsledkov – *KPM1* a *KPM2* boli vybraté ako dve úspešné syntézy a vzorky *KPM6* a *KPM7* ako syntézy, ktoré nevedli ku stabilnému ferrofluidu. Hlavným rozdielom medzi syntézami *KPM1* a *KPM2* je množstvo surfaktujúcej látky a reakčná teplota a medzi *KPM6* a *KPM7* rýchlosť pridávania amoniaku ku reakčnej zmesi. Vzájomnými rozdielmi medzi úspešným a neúspešným párom vzoriek je primárne ich finálne prečistenie (viď *tabuľka 1*).

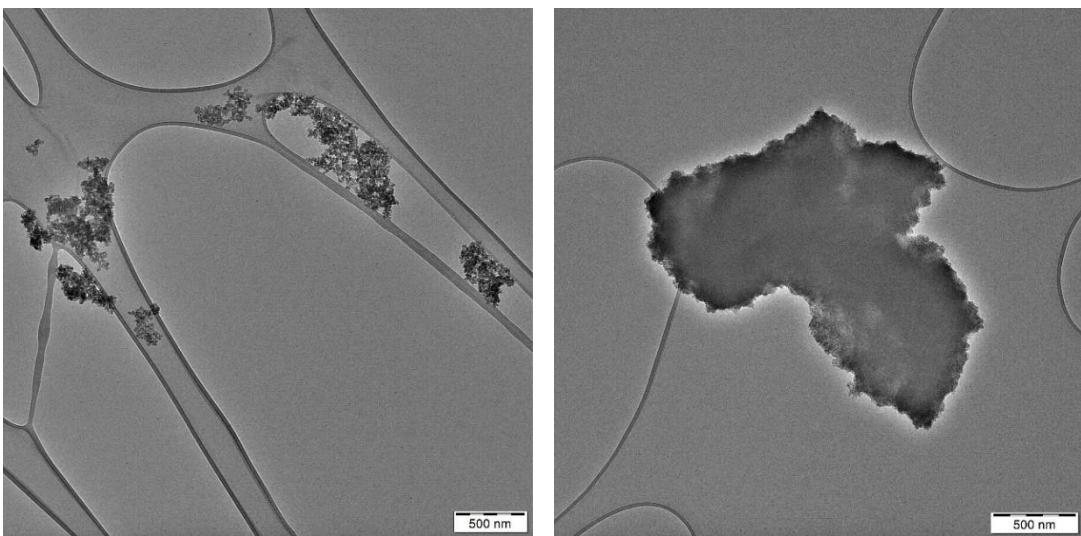
### 3.2.1 Transmisná elektrónová mikroskopia

Úlohou tejto metódy bolo overiť morfológiu a veľkosť častíc spolu s ich surfaktantným obalom. Merania boli prevedené na mikroskope JEOL 2010 (LaB<sub>6</sub>, 160 kV).

Set prvých štyroch snímok vyobrazuje častice syntéz *KPM1* a *KPM2* pričom prvé dve snímky (obrázok 10 a 11) obsahujú približený pohľad na častice zatiaľčo zvyšné (obrázok 12 a 13) sú zamerané na ich agregáty.

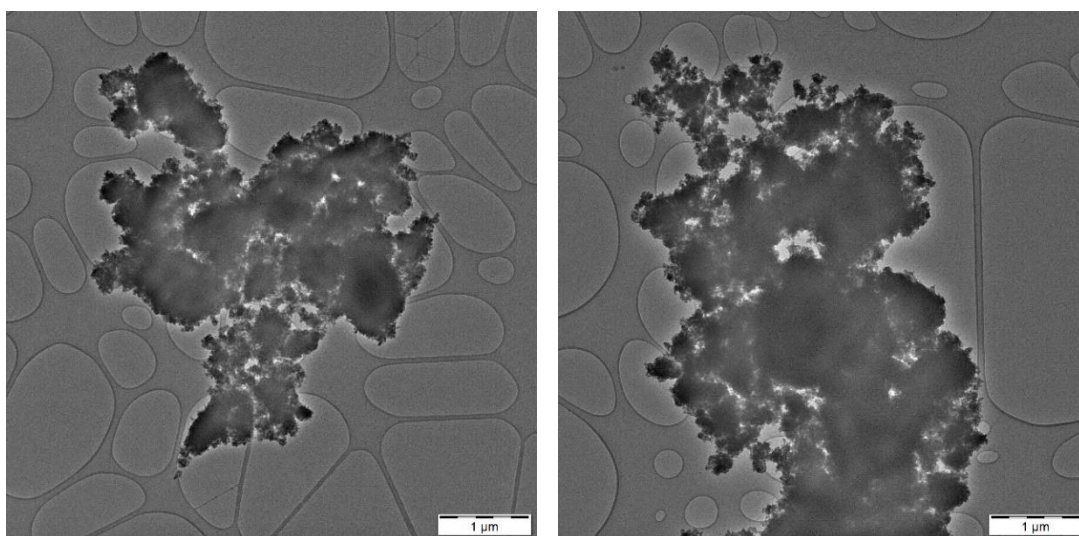


**Obrázok 10 a 11:** Snímky z transmisnej elektrónovej mikroskopie pre vzorky *KPM1* (vľavo) a *KPM2* (vpravo) zobrazujúce zhľuky častíc veľkosti rádovo 10 nm bez výrazného pokrytia suraktujúcou látkou

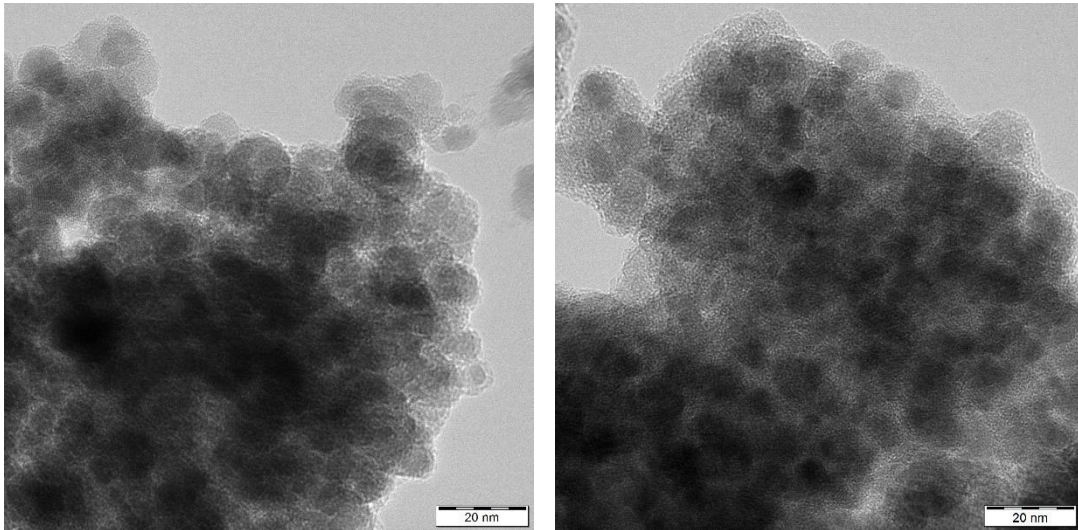


**Obrázok 12 a 13:** Snímky z transmisnej elektrónovej mikroskopie pre vzorky *KPM1* (vľavo) a *KPM2* (vpravo) s viditeľnými agregátmi tvorené malými nanočasticami

Nasledujúce snímky vyobrazujú častice vzoriek *KPM6* a *KPM7* – na *obrázku 14* a *15* pozorujeme ich agregáty, ktoré sú v porovnaní s predošlými snímkami vzoriek oveľa väčšie. Z malého množstva snímok však nemožno dedukovať komplexné závery o veľkosti – predpoklad, že agregáty týchto vzoriek sú výrazne väčšie ako pri prvých dvoch bolo potrebné overiť, prípadne potvrdiť kombináciou viacerých metód určovania veľkosti, prevažne metódou DLS (kapitola 3.2.2). Práve detailnejší pohľad na tieto vzorky (*obrázok 16* a *17*) však ukazuje, že zhluky sú prevažne tvorené časticami o podobných rozmeroch ako vzorky predošlé. Je teda pravdepodobné, že o vhodnosti častíc pre prípravu ferrofluidu rozhoduje vo veľkej miere práve veľkosť a množstvo agregátov a nie veľkosť samotných častíc, z ktorých sú tvorené. Na týchto obrázkoch je takisto viditeľné pokrytie samotného agregátu, resp. jeho povrchu surfaktantom – niečo, čo pri predošlých vzorkách nepozorujeme až v takejto miere.



**Obrázok 14 a 15:** Snímky z transmisnej elektrónovej mikroskopie zobrazjúce vzorku *KPM6* (vľavo) a *KPM7* (vpravo) s niekoľkomikrometrovými agregátmi z menších nanočastíc



**Obrázok 16 a 17:** *Detailnejšie snímky z transmisnej elektrónovej mikroskopie pre vzorky KPM6 a KPM7 potvrdzujúce ich zloženie z dostatočne malých častíc.*

### 3.2.2 Dynamický rozptyl svetla

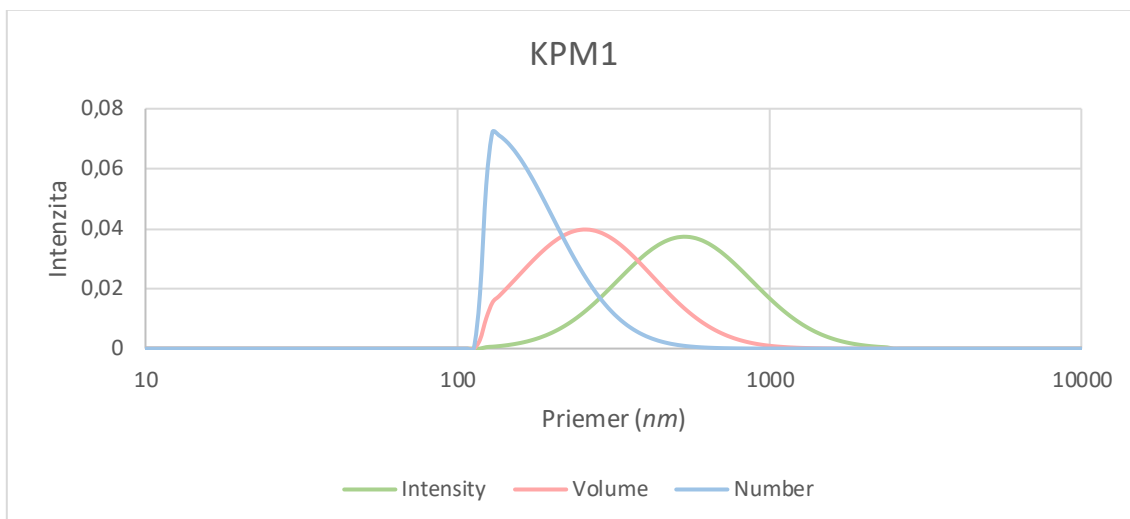
Pomocou metódy DLS sme pre vzorky stanovili dôležité parametre, ako napríklad  $D_i$ ,  $D_v$ ,  $D_n$ ,  $Z$ -average a  $PDI$  (viď kapitola 2.7.2.). Prehľad výsledkov obsahuje *tabuľka 2*. Grafy veľkostných distribúcií obsahujú všetky tri farebne rozlíšené krivky (intensity, volume, number) pre prehľadnosť dát o priemeroch a rozsahy osi y (krivky  $D_i$ ,  $D_v$  a  $D_n$ ) sú prispôsobené hodnotám tak, aby neobsahovali nulové intenzity.

Charakterizácia bola prevedená na zariadení Cordouan Technologies Amerigo a spracované v softwari AmeriQ za použitia  $170^\circ$  *backscatter* módu pri vlnovej dĺžke zdroja 638 nm. Ako disperzné médium bol použitý petrolej s hodnotami viskozity 1.64 cP, indexom lomu 1,44 a merania prebehli pri teplote 25°C.

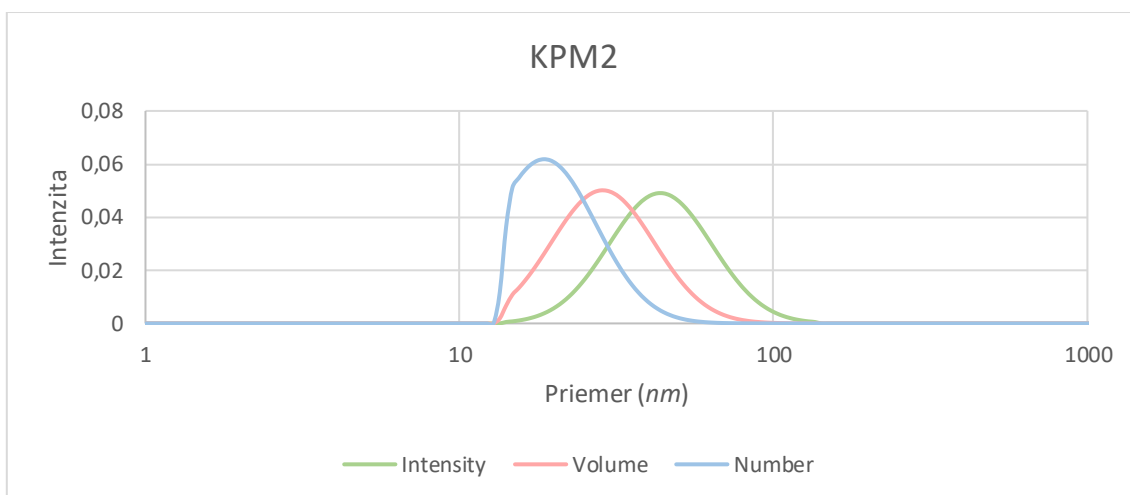
vzorka	KPM1	KPM2	KPM6	KPM7
$D_i(10\%)$ (nm)	284	27	1369	823
$D_i(50\%)$ (nm)	543	43	3297	991
$D_i(90\%)$ (nm)	991	71	7235	1192
$D_{\text{mean}}$ intensity (nm)	603	47	3841	1013
$D_v(10\%)$ (nm)	156	19	495	786
$D_v(50\%)$ (nm)	271	30	903	946
$D_v(90\%)$ (nm)	495	47	2076	1138
$D_{\text{mean}}$ volume (nm)	304	31	1158	952
$D_n(10\%)$ (nm)	130	15	412	717
$D_n(50\%)$ (nm)	171	20	519	862
$D_n(90\%)$ (nm)	271	32	862	1087
$D_{\text{mean}}$ number (nm)	190	22	599	891
$Z$ -avg (nm)	370	35	1663	968
PDI	0,28	0,15	0,66	0,02

**Tabuľka 2:** Prehľad hydrodynamických priemerov podľa intenzity, objemu a čísla, hodnôt  $Z$ -avg a indexu polydisperzity pre zvolené vzorky



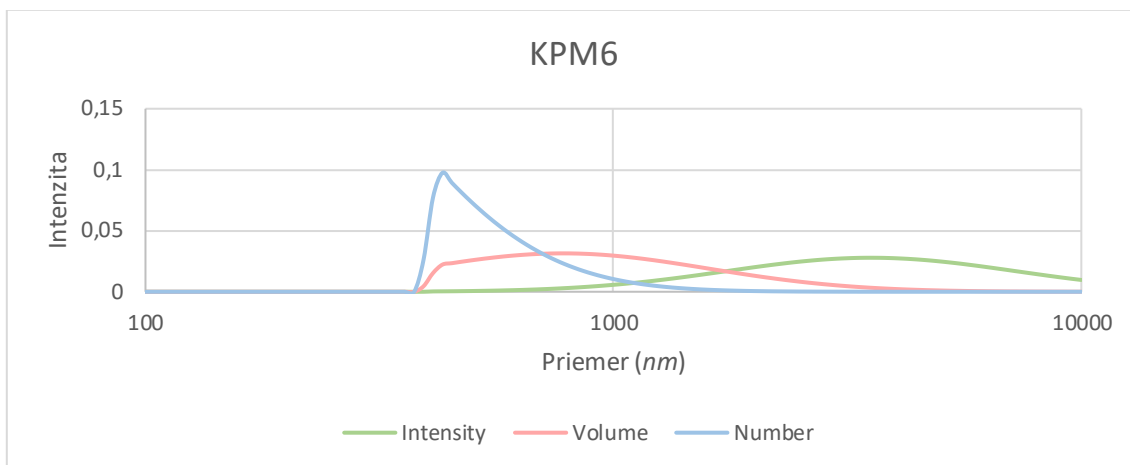


**Graf 1:** Závislosť intenzity na hydrodynamickom polomere častíc vzorky KPM1

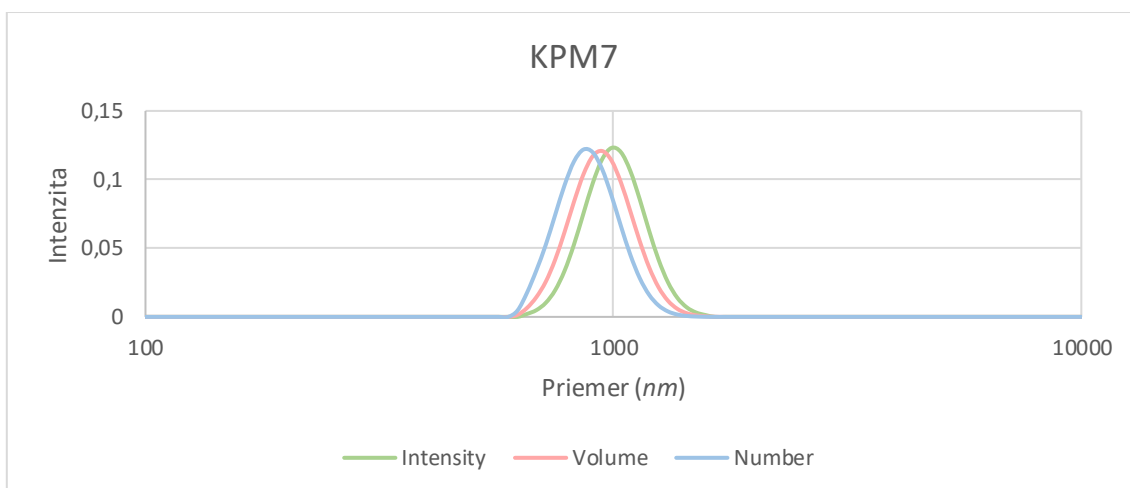


**Graf 2:** Závislosť intenzity na hydrodynamickom polomere častíc vzorky KPM2

Vzorky *KPM1* a *KPM2* obsahujú častice s dostatočne malými časticami pre prípravu ferrofluidu, čo bolo potvrdené ich úspešnou syntézou a pozorovaním požadovaných vlastností. Z uvedených grafov vidíme ideálnejšiu veľkostnú distribúciu pri *KPM2*, kde väčšina častíc spadá do rozmedzia 10-100 nm, čo je pre stabilitu ferrofluidu dôležitým parametrom. Napriek nevýhodnejšej veľkostnej distribúcii však aj vzorka *KPM1* preukázala schopnosť vytvoriť pravý ferrofluid, predpokladáme teda, že rozsah veľkostí je zhovievavejšia voči mierne vyšším polomerom častíc, ako sme si mysleli. Takisto je však možné, že práve ultrasonikácia samotného ferrofluidu pred pozorovaním jeho vlastností spôsobuje potenciálny rozpad väčších agregátov v prospech menších častíc.



**Graf 3:** Závislosť intenzity na hydrodynamickom polomere častíc vzorky KPM6



**Graf 4:** Závislosť intenzity na hydrodynamickom polomere častíc vzorky KPM7

Zvyšné dve spektrá (graf 3 a 4) popisujú vzorky, z ktorých nebolo možné pripraviť stabilný ferrofluid s predpokladom, že častice v disperzii sú príliš veľké. Metóda DLS potvrdila tieto predpoklady – obe vzorky obsahujú príliš veľké častice/agregáty na to, aby ich Brownov tepelný pohyb a medzičasticové interakcie dokázali udržať v disperzii. Ferrofluidy pripravené z týchto častíc časom sedimentujú a sú v prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa vytrhávané z disperzie. Rozdielom medzi vzorkami je výrazne odlišný index polydisperzity – častice KPM2 vykazujú relatívnu monodisperzitu, predovšetkým keď porovnané s ostatnými tromi vzorkami.

### 3.2.3 Rentgenová prášková difraktometria

Pomocou metódy rentgenovej práškovej difraktometrie bolo overené fázové zloženie vzoriek, ich chemická čistota, mriežkové parametre a stredná veľkosť koherentných domén. Merania boli prevedené na zariadení PANalytical X'Pert PRO (40 kV, 30 mA).

Prehľadný súhrn dôležitých informácií o vzorkách obsahuje *tabuľka 3*. Príslušné difraktogramy sú obsiahnuté na *obrázkoch 18 – 21*.

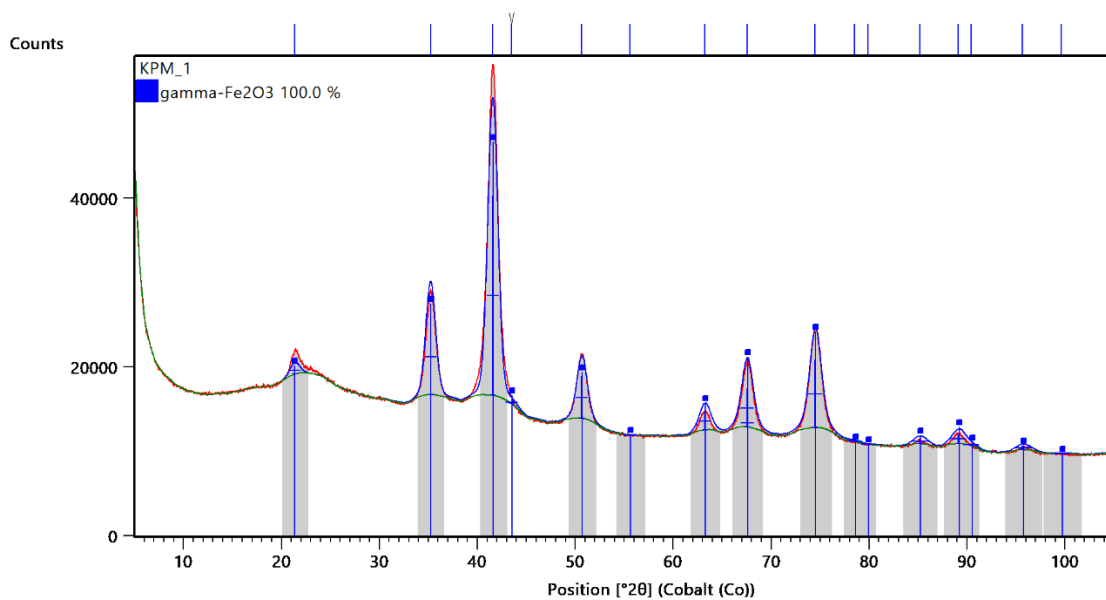
vzorka	KPM1	KPM2	KPM6	KPM7
zloženie	100% $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100% $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98% $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97,7% $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
znečistenie	x	x	0,2% NH <sub>4</sub> Cl	2,3% NH <sub>4</sub> Cl
mriežkový parameter (Å)	8.361	8.368	8.362	8.361
$\tau$ (nm)	9	9	11	10

**Tabuľka 3:** Prehľad dôležitých parametrov a informácií o vzorkách získaných metódou pXRD

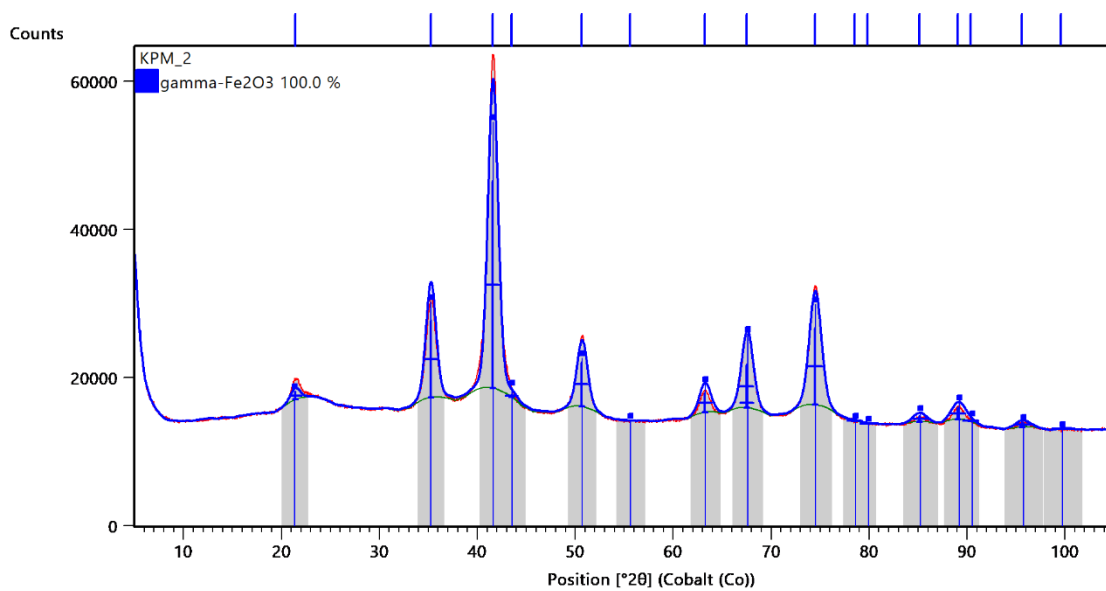
Z difrakčných záznamov pre vzorky *KPM1* a *KPM2* (*obrázok 18 a 19*) možno potvrdiť prítomnosť maghemitových častíc so strednou veľkosťou koherentných domén 9 nm, čo priamo koreluje s výsledkami z transmisnej elektrónovej mikroskopie, kde sme na snímkach pozorovali častice okolo 10 nm. Keďže táto hodnota nemusí nutne popisovať samotnú veľkosť častíc, ale koherentných domén, nekorelujú tieto čísla priamo s metódou dynamického rozptylu svetla, kde predpokladáme, že vyššie hodnoty *z-average* sú spôsobené práve prítomnosťou veľkých agregátov.

Difrakčné záznamy pre zvyšné vzorky *KPM6* a *KPM7* (*obrázok 20 a 21*) ukazujú podobné fázové zloženie ako predošlé dve, avšak s rôznou mierou znečistenia chloridom amónnym, ktorý pravdepodobne ostal v zmesi s časticami z dôvodu nedostatočného premývania, keďže práve tieto dve syntézy používali k čisteniu častíc okysľovanie a nie len samotné premývanie. Tieto častice takisto vykazujú vyššie hodnoty stredných koherentných domén, čo opätovne koreluje s výsledkami z transmisnej elektrónovej mikroskopie a analogicky aj s dynamickým rozptylom svetla.

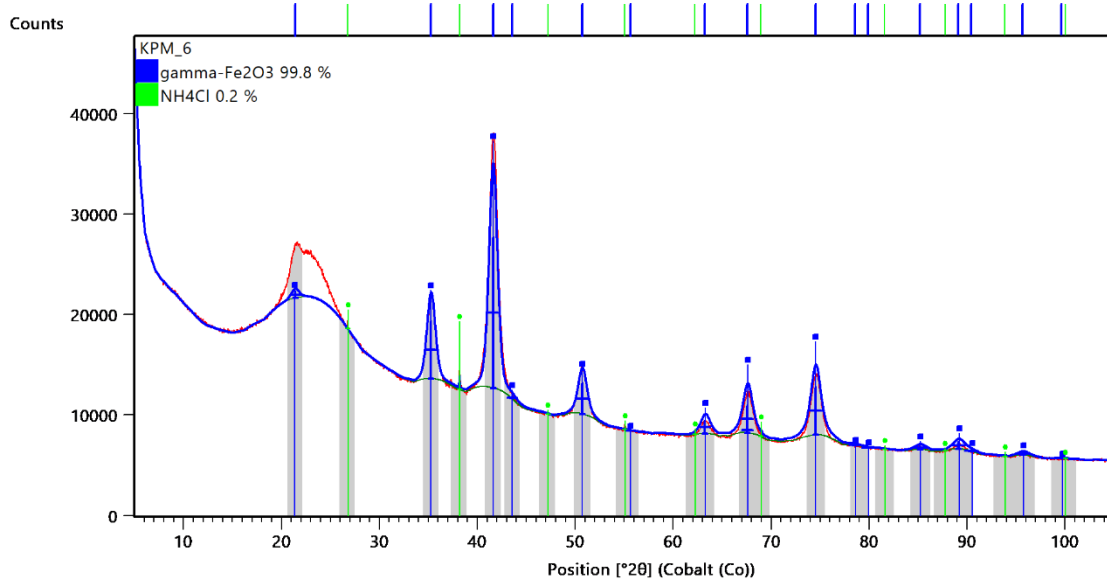
Všetky štyri záznamy teda potvrdzujú prítomnosť maghemitu v rôznej stechiometrii s minimálnym alebo žiadnym znečistením a blázkymi hodnotami mriežkového parametra.



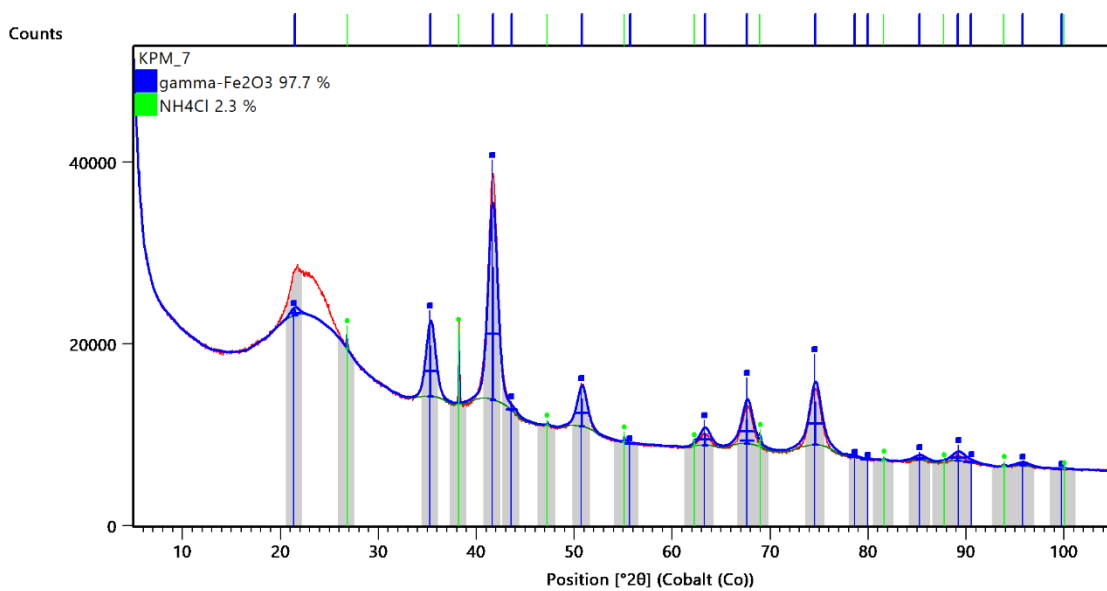
**Obrázok 18:** Difraktogram pre vzorku KPM1



**Obrázok 19:** Difraktogram pre vzorku KPM2



Obrázok 20: Difraktogram pre vzorku KPM6



Obrázok 21: Difraktogram pre vzorku KPM7

### 3.2.4 Mössbauerova spektroskopia – spektrá a parametre

Úlohou tejto metódy bolo stanoviť chemickú povahu študovaných materiálov a detailnejšie popísať ich magnetické vlastnosti. Mössbauerovské spektrá boli získané pomocou spektrometru pracujúceho v režime konštantného zrýchlenia. Ako zdroj žiarenia bol použitý 50 mCi  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  a fitovanie dát bolo prevedené na software MossWin.<sup>55</sup> Štandardom pre merania izomérického posunu je  $\alpha\text{-Fe}$  pri izbovej teplote. Merania spektier prebiehali bez prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa.

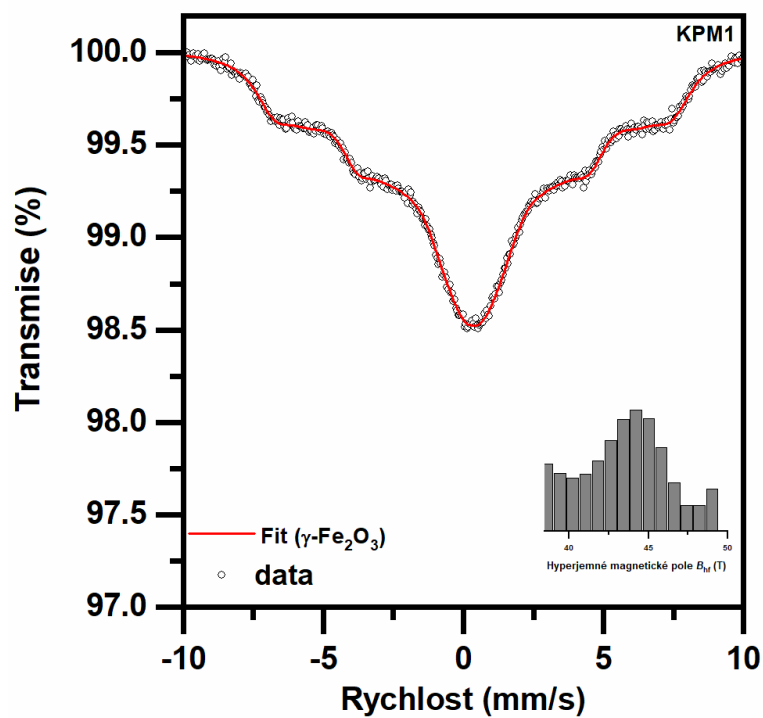
Namerané Mössbauerovské spektrá sú znázornené na *obrázku* 22 – 25 a kompletne hodnoty hyperjemných parametrov odvodené z fitovania spektier sú uvedené v *tabuľke* 4.

vzorka	KPM1	KPM2	KPM6	KPM7
teplota (K)	300	300	300	300
komponenta	sextet	sextet	sextet	sextet
$\delta \pm 0,01$ (mm/s)	0,36	0,35	0,39	0,39
$\Delta E_Q \pm 0,01$ (mm/s)	0,00	0,00	0,00	0,00
$B_{\text{hf}} \pm 0,3$ (T)	24,2*	23,8*	32,4*	29,0*
RA $\pm$ (%)	100	100	100	100
označenie	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

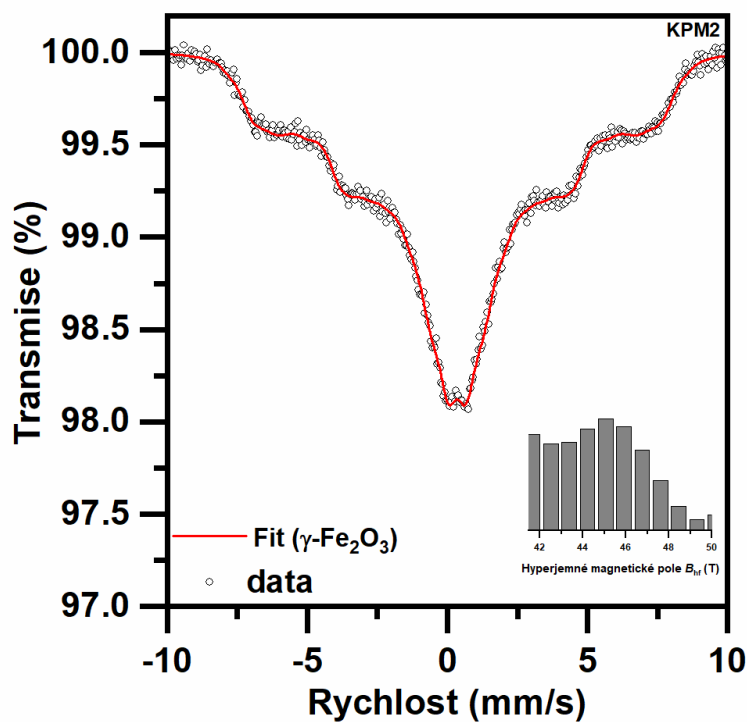
**Tabuľka 4:** Hodnoty hyperjemných parametrov odvodené z nameraných Mössbauerovských spektier, kde  $T$  je teplota merania,  $\delta$  izomérny posun,  $\Delta E_Q$  kvadrupólové štiepenie,  $B_{\text{hf}}$  hyperjemné magnetické pole a RA relatívna spektrálna plocha pre každú komponentu,  $B_{\text{hf}}^*$  popisuje priemerné hyperjemné magnetické pole získané z distribúcie  $B_{\text{hf}}$  v software MossWin

Všetky štyri namerané spektrá (obrázok 22-25) bolo možné fitovať pomocou distribúcie hyperjemného poľa, pričom hodnoty hyperjemných parametrov boli typické pre nanočasticový systém povahy  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zložený výhradne z vysokospinových ( $S = 5/2$ ) iónov  $\text{Fe}^{3+}$ . Žiadne iné fázy s obsahom železa neboli v spektrách identifikované. Z nameraných spektier je viditeľné, že rezonančné čiary nemajú Lorentzovský tvar a preto bolo pre správne nafitovanie spektier nutné využiť distribúciu hyperjemného magnetického poľa  $B_{hf}$ , vid' *tabuľka 4*. Tento spôsob fitovania sa bežne používa pri vzorkách vykazujúcich tzv. kolektívnu magnetickú excitáciu, čo je jav prejavujúci sa narušením superspinu nanočastice vplyvom tepelných fluktuácií, čo má za výsledok vychýlenie sa od ľahkej osi magnetizácie a rotácii superspinu.<sup>56,57</sup>

Keďže spektrá neobsahujú žiadne ďalšie komponenty (doublet a i.), môžeme konštatovať, že všetky magnetické nanočastice v systéme, bez ohľadu na ich veľkosť, sa nachádzajú v magneticky zablokovanom stave s ohľadom na charakteristický čas merania tejto techniky ( $\sim 10^{-8}$  s). Tento záver nepriamo potvrdzuje priemernú veľkosť častíc pod hodnotou 15 nm, čo je teoreticky určená hraničná hodnota pre pozorovanie superparamagnetického správania magneticky neinteragujúcich nanočastíc  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>58</sup> Namerané hodnoty sú teda v korelácii s magnetickými meraniami.

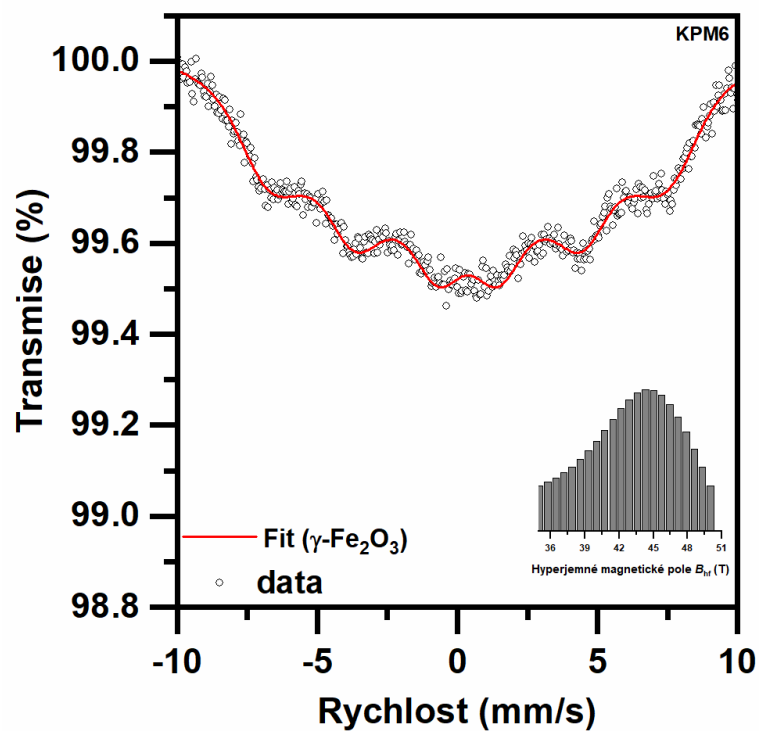


Obrázok 22: Mössbauerove spektrum pre vzorku KPM1

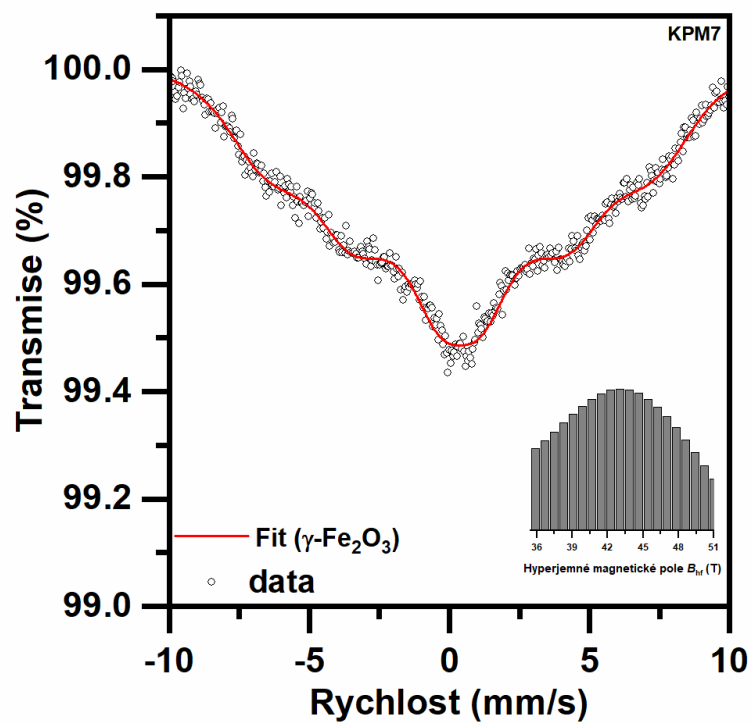


Obrázok 23: Mössbauerove spektrum pre vzorku KPM2





Obrázok 24: Mössbauerove spektrum pre vzorku KPM6



Obrázok 25: Mössbauerove spektrum pre vzorku KPM7

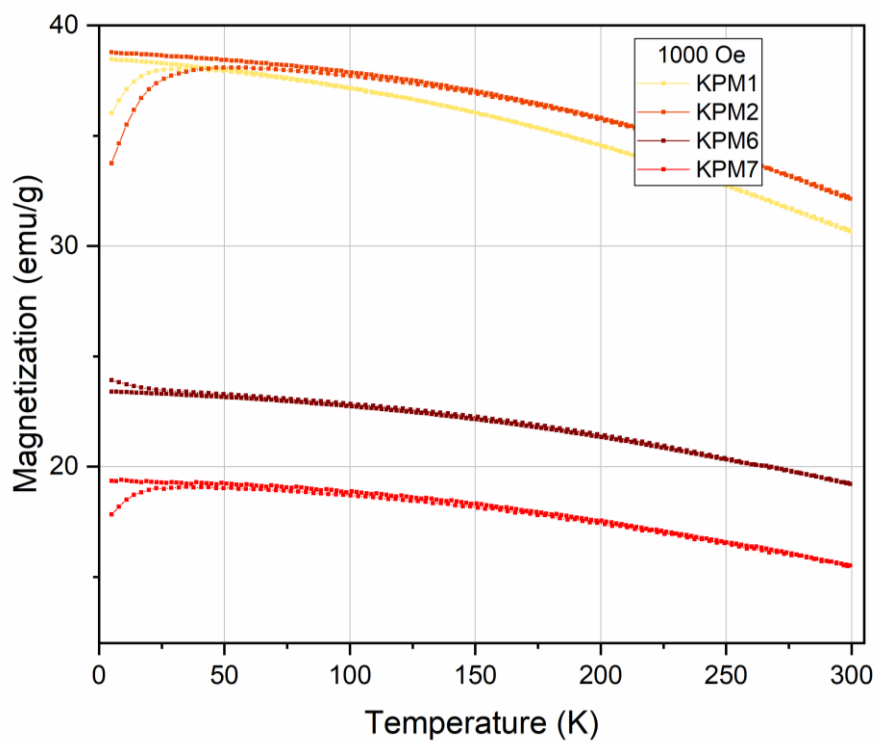
### 3.2.5 ZFC-FC – závislosti

Magnetometrické merania závislosti magnetizácie na teplote boli prevedené na zariadení Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS DynaCool system) s modulom VSM za účelom overenia magnetického správania vzorky a potvrdenia veľkostnej distribúcie. Prehľad nameraných parametrov touto metódou obsahuje *tabuľka 5*.

vzorka	KPM1	KPM2	KPM6	KPM7
$T_B$ (K)	34,8	37,8	42,8	43,7
$T_{irr}$ (K)	205,8	241,6	264,5	267,3

**Tabuľka 5:** Prehľad parametrov ZFC-FC meraní

Kolektívna závislosť ZFC-FC pre všetky vzorky je uvedená na *obrázku 26* a možno z nej vyvodit' viaceré závery. S rastúcou teplotou vykazujú nárast magnetizácie na krivke ZFC až po blokovaciu teplotu  $T_B$ , ktorá potvrdzuje superparamagnetický charakter častíc v pozorovanom systéme. Krivka FC sa oddeľuje od krivky ZFC pri teplote ireverzibility  $T_{irr}$ . Keďže táto teplota popisuje proces blokácie superspinov najväčších častíc, rozdiel medzi  $T_B$  a  $T_{irr}$  používame ako hodnotu nesúcu informáciu o veľkostnej distribúcii systému, prípadne jeho polydisperzite. Vzorky *KPM1* a *KPM2* vykazujú výrazne vyššie hodnoty magnetizácie počas celého priebehu merania v porovnaní so vzorkami *KPM6* a *KPM7*. Týmto sa nepriamo potvrdzuje znečistenie vzoriek *KPM6* a *KPM7* látkou  $NH_4Cl$ , čo bolo takisto zistené metódou pXRD. Krivka vzorky *KPM6* vykazuje miernu anomáliu v priebehu ZFC krivky pri nízkych teplotách.



**Obrázok 26 :** *Závislosť magnetizácie na teplote pre všetky štyri vzorky pri intenzite magnetického poľa 1000 Oe*

### 3.2.6 Hysterézne slučky

Ďalšou dôležitou metódou pre určovanie magnetického správania je určenie závislosti celkovej magnetizácie na intenzite vonkajšieho aplikovaného magnetického poľa. Tieto merania prevedené pri teplote 5 a 300 K na rovnakom zariadení ako pri meraniach ZFC-FC. Porovnanie závislostí všetkých vzoriek pri oboch teplotách znázorňuje *obrázok 27* a *28* a zhrnutie hysteréznych parametrov obsahuje *tabuľka 6*.

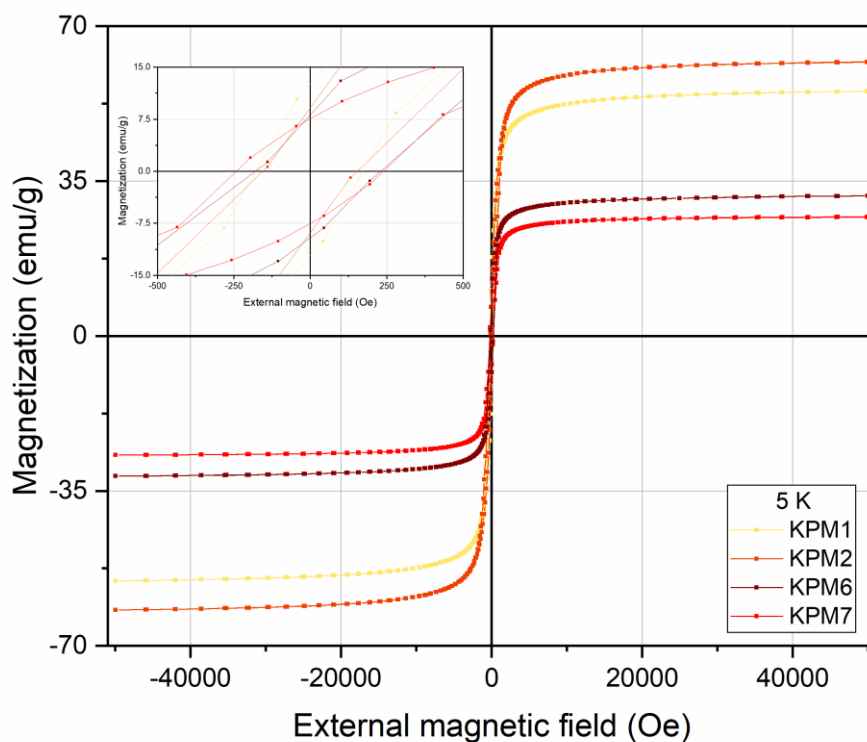
vzorka	KPM1		KPM2		KPM6		KPM7	
	5	300	5	300	5	300	5	300
teplota (K)	5	300	5	300	5	300	5	300
$H_{c+}$ (Oe)	174,4	41,1	160,5	47,4	227,19	80,6	239,5	51,5
$H_{c-}$ (Oe)	-176,6	-40,4	-153,5	-50,6	-179,1	-51,8	-246,5	-30,4
$M_r+$ (emu/g)	12,7	3,2	9,6	1,8	8,14	1,8	7,6	2,9
$M_r-$ (emu/g)	-12,4	-3,3	-9,1	-1,7	-9,6	-1,9	-7,5	-1,6
$M_s+$ (emu/g)	55,3	47,4	61,9	53,1	31,7	26,6	26,8	22,3
$M_s-$ (emu/g)	-55,3	-46,8	-61,9	-52,1	-31,7	-25,8	-26,9	-22,1

**Tabuľka 6:** Prehľad hysteréznych parametrov – koercivity  $H_c$  spolu s remanentnou  $M_r$  a saturačnou magnetizáciou  $M_s$  s kladnými aj zápornými hodnotami

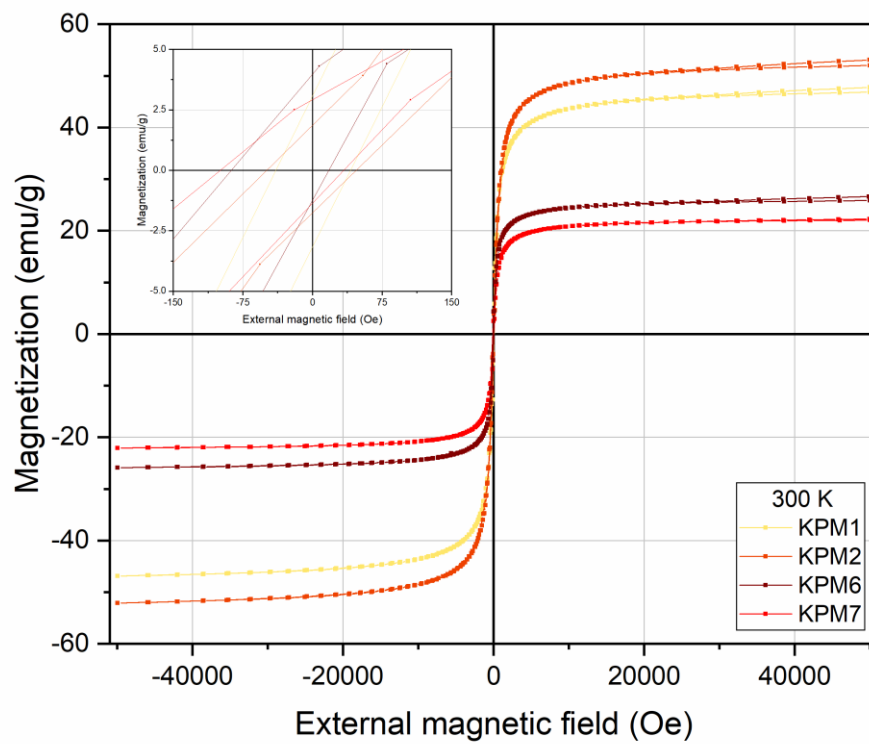
Výrazný rozdiel pri hodnotách koercivity pre všetky štyri vzorky pre teplotu 5 a 300 K potvrdzuje ich superparamagnetické správanie, keďže pomocou metódy ZFC-FC sme stanovili hodnoty blokovacej teploty okolo 30 až 40 K. Ďalším potvrdzujúcim faktorom sú vysoké hodnoty saturačnej magnetizácie, ktoré sa však líšia pre rôzne vzorky, vid' *tabuľka 6*. Vzorky *KPM6* a *KPM7* vykazujú zníženie týchto hodnôt v porovnaní so zvyšnými dvoma a táto skutočnosť opätovne potvrdzuje znečistenie vzorky zvyškami  $NH_4Cl$ , ktorá sa správa ako diamagnet a znižuje teda celkovú magnetizáciu vzorky. Množstvo znečisťujúcej látky takisto priamo koreluje so znížením magnetizácie – vzorka *KPM6* obsahujúca iba 0,2% znečistenia vyžaduje vyššiu magnetizáciu oproti vzorke *KPM7* so znečistením 2,3% podľa metódy pXRD spomenutej vyššie (kapitola 3.2.3).

Hysterézne slučky vzoriek sú symetrické v okolí počiatku, čo poukazuje na homogénny magnetizačný profil častíc. Pri vzorkách *KPM6* a *KPM7* pozorujeme posun stredu hysteréznej slučky v smere osi  $x$  (intenzita vonkajšieho magnetického poľa), v dôsledku efektu tzv. *exchange*

*bias*, ktorý pravdepodobne vzniká ako výsledok odlišného magnetického usporiadania surfaktačného obalu a samotnej častice.<sup>59</sup> Toto zistenie priamo koreluje s výsledkami z transmisnej elektrónovej mikroskopie (kapitola 3.2.1), kde sme pozorovali vyššiu mieru pokrytia častíc surfaktantom práve pre tieto dve vzorky.



**Obrázok 27:** Záznam z merania závislosti magnetizácie na intenzite magnetického poľa pre všetky merané vzorky pri teplote 5 K



**Obrázok 28:** Záznam z merania závislosti magnetizácie na intenzite magnetického poľa pre všetky merané vzorky pri teplote 300 K

## 4. Záver

Cieľom tejto diplomovej práce bola syntéza nanočastíc oxidov železa vhodného zloženia a veľkosti a ich následné použitie k príprave ferrofluidov. Pre prípravu nanočastíc bola využitá metóda chemickej koprecipitácie vychádzajúca z chloridov ako zdrojov katiónov železa a amoniaku ako činidla pre tvorbu častíc. Tie boli následne surfaktované kyselinou olejovou v rôznych množstvách pre zabezpečenie stability častíc v disperzii. Pre účely dispergácie bol ako médium zvolený petrolej.

Pripravené nanočastice boli charakterizované viacerými metódami za účelom získania ich fyzikálnych a chemických vlastností. Výsledky charakterizačných metód, predovšetkým transmisná elektrónová mikroskopia, potvrdili prítomnosť dostatočne malých nanočastíc (cca 10 nm) zväčša sférickej morfológie s tendenciou ďalšej agregácie, pričom tendencia častíc agregovať sa odzrkadlila na veľkostných distribúciách s rôznymi hodnotami parametrov, akými je napríklad z-average alebo index polydisperzity (PDI) stanovených pomocou metódy dynamického rozptylu svetla. Metóda rentgenovej práškovej difraktometrie potvrdila prítomnosť maghemitu vo vzorkách ako jediného oxidu železa, pričom stredná veľkosť koherentných domén získaná z tejto charakterizačnej metódy koreluje s výsledkami z mikroskopických techník. Metódou Mössbauerovej spektroskopie bolo takisto overené a potvrdené fázové zloženie vzoriek obsahujúcich železo spolu s ich veľkostnou distribúciou.

Z hľadiska magnetických vlastností vykazujú všetky štyri charakterizované vzorky superparamagnetizmus pri izbovej teplote, čím sa opätovne potvrdzuje veľkosť častíc korelujúca s predošlými metódami. V dôsledku superparamagnetického správania vykazujú vzorky vysokej saturačnej magnetizácie a takmer nulovú hysterézu, pričom tieto vlastnosti sú pre prípravu ferrofluidov žiaduce.

Pri dvoch z charakterizovaných vzoriek sa podarilo pripraviť dostatočne stabilný ferrofluid s požadovanými vlastnosťami a správaním – niečo, čo sme v predošlej bakalárskej práci neboli schopní dosiahnuť. Práca teda obsahuje postup a popis prípravy nanočastíc maghemitu vhodných pre prípravu ferrofluidu s ďalšími potenciálnymi aplikáciami.

## 5. Conclusions

The aim of this thesis was synthesis of iron oxide nanoparticles of appropriate composition and size and their subsequent use for preparation of ferrofluids. Coprecipitation method was used to prepare said nanoparticles, using chlorides as iron cation sources and ammonia and precipitation agent. These nanoparticles were subsequently surfacted with oleic acid of differing quantities to ensure the stability of the particles in dispersion. Kerosene was selected as an appropriate dispersion medium for the preparation of ferrofluid.

The physical and chemical properties of prepared nanoparticles were assessed through various methods for characterization. The characterization techniques employed in this thesis have provided conclusive evidence regarding the existence of nanoparticles with a diameter of approximately 10 nm. These nanoparticles exhibit a predominantly spherical shape and display a tendency to aggregate. This aggregation behavior is evident in the size distributions, which are characterized by varying parameter values such as the z-average and polydispersity index (PDI). Furthermore, the presence of maghemite, the sole iron oxide, was confirmed in the samples using X-ray powder diffractometry. The mean size of coherent domains, as determined by this characterization method, aligns with previous findings. Additionally, the phase composition of the samples was verified and confirmed through Mössbauer spectroscopy.

Magnetic properties of the four samples analyzed indicate the presence of superparamagnetism at ambient temperature, thereby validating the particle size relationship established through earlier techniques. The samples exhibit significant saturation magnetization and minimal hysteresis due to their superparamagnetic nature, making them ideal candidates for the production of ferrofluids.

We were able to successfully create a stable ferrofluid with the desired properties and behavior using two of the characterized samples. This achievement was not possible in the previous bachelor thesis. Consequently, our work includes a detailed procedure and description for preparing maghemite nanoparticles that are suitable for producing ferrofluid with various potential applications.



## 6. Použitá literatura

- (1) Yılmaz, G. E.; Göktürk, I.; Ovezova, M.; Yılmaz, F.; Kılıç, S.; Denizli, A. Antimicrobial Nanomaterials: A Review. *Hygiene* **2023**, *3* (3), 269–290. <https://doi.org/10.3390/hygiene3030020>.
- (2) Holzinger, M.; Le Goff, A.; Cosnier, S. Nanomaterials for Biosensing Applications: A Review. *Front. Chem.* **2014**, *2*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00063>.
- (3) Yusuf, A.; Almotairy, A. R. Z.; Henidi, H.; Alshehri, O. Y.; Aldughaim, M. S. Nanoparticles as Drug Delivery Systems: A Review of the Implication of Nanoparticles' Physicochemical Properties on Responses in Biological Systems. *Polymers (Basel)* **2023**, *15* (7), 1596. <https://doi.org/10.3390/polym15071596>.
- (4) Qiao, R.; Yang, C.; Gao, M. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles : From Preparations to in Vivo MRI Applications. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19* (35), 6274–6293. <https://doi.org/10.1039/B902394A>.
- (5) Fytianos, G.; Rahdar, A.; Kyzas, G. Z. Nanomaterials in Cosmetics: Recent Updates. *Nanomaterials (Basel)* **2020**, *10* (5), 979. <https://doi.org/10.3390/nano10050979>.
- (6) Salvioni, L.; Morelli, L.; Ochoa, E.; Labra, M.; Fiandra, L.; Palugan, L.; Prosperi, D.; Colombo, M. The Emerging Role of Nanotechnology in Skincare. *Advances in Colloid and Interface Science* **2021**, *293*, 102437. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102437>.
- (7) Teerasumran, P.; Velliou, E.; Bai, S.; Cai, Q. Deodorants and Antiperspirants: New Trends in Their Active Agents and Testing Methods. *International Journal of Cosmetic Science* **2023**, *45* (4), 426–443. <https://doi.org/10.1111/ics.12852>.
- (8) Franklin, A. D. Nanomaterials in Transistors: From High-Performance to Thin-Film Applications. *Science* **2015**, *349* (6249), aab2750. <https://doi.org/10.1126/science.aab2750>.
- (9) Suresh, S. Semiconductor Nanomaterials, Methods and Applications: A Review. *Nanoscience and Nanotechnology* **2013**, *3* (3), 62–74.
- (10) Liu, X.; Cai, X.; Mao, J.; Jin, C. ZnS/Ag/ZnS Nano-Multilayer Films for Transparent Electrodes in Flat Display Application. *Applied Surface Science* **2001**, *183* (1), 103–110. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00570-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00570-0).
- (11) Chandra, A.; Vaya, D. *FUTURE OF NANOTECHNOLOGY IN MEMORY DEVICES*; 2013. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1080.9207>.
- (12) Ibrahim, R. K.; Hayyan, M.; AlSaadi, M. A.; Hayyan, A.; Ibrahim, S. Environmental Application of Nanotechnology: Air, Soil, and Water. *Environ Sci Pollut Res* **2016**, *23* (14), 13754–13788. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6457-z>.
- (13) Scherer, C.; Figueiredo Neto, A. M. Ferrofluids: Properties and Applications. *Braz. J. Phys.* **2005**, *35*, 718–727. <https://doi.org/10.1590/S0103-97332005000400018>.
- (14) Oehlsen, O.; Cervantes-Ramírez, S. I.; Cervantes-Avilés, P.; Medina-Velo, I. A. Approaches on Ferrofluid Synthesis and Applications: Current Status and Future Perspectives. *ACS Omega* **2022**, *7* (4), 3134–3150. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05631>.
- (15) Vekas, L. Ferrofluids and Magnetorheological Fluids. *Advances in Science and Technology* **2008**, *54*, 127–136. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.54.127>.

- (16) Vicente, J. de; Klingenberg, D. J.; Hidalgo-Alvarez, R. Magnetorheological Fluids: A Review. *Soft Matter* **2011**, 7 (8), 3701–3710. <https://doi.org/10.1039/C0SM01221A>.
- (17) Stephen, P. S. Low Viscosity Magnetic Fluid Obtained by the Colloidal Suspension of Magnetic Particles. US3215572A, November 2, 1965. <https://patents.google.com/patent/US3215572A/en> (accessed 2021-12-14).
- (18) *About Us*. Ferrofluid. <https://ferrofluid.ferrotec.com/about-us/> (accessed 2024-04-15).
- (19) *Ronald E. Rosensweig Inventions, Patents and Patent Applications - Justia Patents Search*. <https://patents.justia.com/inventor/ronald-e-rosensweig> (accessed 2022-04-01).
- (20) Boudouvis, A. G.; Puchalla, J. L.; Scriven, L. E.; Rosensweig, R. E. Normal Field Instability and Patterns in Pools of Ferrofluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1987**, 65 (2), 307–310. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(87\)90057-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(87)90057-6).
- (21) *Ferrotec Global - Ferrofluid | Ferrotec Global*. [https://www.ferrotec-global.com/tech\\_2\\_1.php](https://www.ferrotec-global.com/tech_2_1.php) (accessed 2022-04-26).
- (22) Marghussian, V. Magnetic Properties of Nano-Glass Ceramics. In *Nano-Glass Ceramics*; Elsevier, 2015; pp 181–223. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35386-1.00004-9>.
- (23) Ferreira, M.; Sousa, J.; Pais, A.; Vitorino, C. The Role of Magnetic Nanoparticles in Cancer Nanotheranostics. *Materials* **2020**, 13 (2), 266. <https://doi.org/10.3390/ma13020266>.
- (24) Gambinossi, F.; Mylon, S. E.; Ferri, J. K. Aggregation Kinetics and Colloidal Stability of Functionalized Nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* **2015**, 222, 332–349. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.07.015>.
- (25) *Nanomaterial Interactions with Plant Cellular Mechanisms and Macromolecules and Agricultural Implications*; Al-Khayri, J. M., Alnaddaf, L. M., Jain, S. M., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2023. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-20878-2>.
- (26) Shaker, S.; Zafarian, S.; Chakra, C. S.; Rao, K. V. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MAGNETITE NANOPARTICLES BY SOL-GEL METHOD FOR WATER TREATMENT. **2013**, 2 (7).
- (27) Silva, J. M. M.; Feuser, P. E.; Cercená, R.; Peterson, M.; Dal-Bó, A. G. Obtention of Magnetite Nanoparticles via the Hydrothermal Method and Effect of Synthesis Parameters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2023**, 580, 170925. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170925>.
- (28) Rosensweig, R. E. Magnetic Fluids. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **1987**, 19 (1), 437–461. <https://doi.org/10.1146/annurev.fl.19.010187.002253>.
- (29) Hiergeist, R.; Andra, W.; Buske, N.; Hergt, R.; Hilger, I.; Richter, U.; Kaiser, W. Application of Magnetite Ferrofluids for Hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1999**.
- (30) Laurent, S.; Dutz, S.; Häfeli, U. O.; Mahmoudi, M. Magnetic Fluid Hyperthermia: Focus on Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* **2011**, 166 (1), 8–23. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.04.003>.
- (31) *Exploring Materials - Ferrofluid | NISE Network*. <https://www.nisenet.org/catalog/exploring-materials-ferrofluid> (accessed 2024-04-17).

- (32) *Making Ferrofluid from Scratch*; 2019. <https://www.youtube.com/watch?v=6L8yUY-doNc> (accessed 2024-04-14).
- (33) *#ferrofluid on Instagram | Hashtags*. <https://www.instagram.com/explore/tags/ferrofluid/> (accessed 2024-04-18).
- (34) *Ferrofluid Is Crazy*. <https://www.youtube.com/shorts/ZqL3qTJJc4> (accessed 2024-04-18).
- (35) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 1st ed.; Wiley, 2003. <https://doi.org/10.1002/3527602097>.
- (36) Levy, D.; Giustetto, R.; Hoser, A. Structure of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) above the Curie Temperature: A Cation Ordering Study. *Phys Chem Minerals* **2012**, *39* (2), 169–176. <https://doi.org/10.1007/s00269-011-0472-x>.
- (37) Bee, A.; Massart, R.; Neveu, S. Synthesis of Very Fine Maghemite Particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1995**, *149* (1), 6–9. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00317-7](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00317-7).
- (38) Babay, S.; Mhiri, T.; Toumi, M. Synthesis, Structural and Spectroscopic Characterizations of Maghemite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prepared by One-Step Coprecipitation Route. *Journal of Molecular Structure* **2015**, *1085*, 286–293. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.067>.
- (39) Chang, W.-D.; Deng, M.-C.; Chin, T.-S. Magnetic Properties of Magnetite Films by Spray-Pyrolysis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1994**, *136* (1–2), 158–162. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)90460-X](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)90460-X).
- (40) Gehring, A. U.; Fischer, H.; Louvel, M.; Kunze, K.; Weidler, P. G. High Temperature Stability of Natural Maghemite: A Magnetic and Spectroscopic Study. *Geophysical Journal International* **2009**, *179* (3), 1361–1371. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2009.04348.x>.
- (41) Khan, U. S.; Amanullah; Manan, A.; Khan, N.; Mahmood, A.; Rahim, A. Transformation Mechanism of Magnetite Nanoparticles. *Materials Science-Poland* **2015**, *33* (2), 278–285. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0037>.
- (42) Penczek, P. A. Resolution Measures in Molecular Electron Microscopy. *Methods Enzymol* **2010**, *482*, 73–100. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(10\)82003-8](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(10)82003-8).
- (43) Williams, D. B.; Carter, C. B. Electron Sources. In *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*; Williams, D. B., Carter, C. B., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2009; pp 73–89. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3\\_5](https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3_5).
- (44) *Technical Notes and White Papers*. Teledyne Photometrics. <https://www.photometrics.com/learn/white-papers> (accessed 2024-04-21).
- (45) Stetefeld, J.; McKenna, S. A.; Patel, T. R. Dynamic Light Scattering: A Practical Guide and Applications in Biomedical Sciences. *Biophys Rev* **2016**, *8* (4), 409–427. <https://doi.org/10.1007/s12551-016-0218-6>.
- (46) *Intensity-Volume-Number: Which size is correct? | Malvern Panalytical*. <https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/insights/intensity-volume-number-which-size-is-correct> (accessed 2024-04-14).

- (47) *What is the Z-average? | Malvern Panalytical.*  
<https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/faqs/faq0015averagediameter>  
(accessed 2024-04-14).
- (48) Greenwood, N. N.; Gibb, T. C. *Mössbauer Spectroscopy*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1971. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-5697-1>.
- (49) Scott, B.; Brown, C. A. M.; Dunlap, R. A.; Obrovac, M. N. Quantitative Composition Determination by Mössbauer Spectroscopy. *MRS Communications* **2020**, *10* (1), 123–128. <https://doi.org/10.1557/mrc.2019.158>.
- (50) Belozerski, G. N. Mossbauer Spectroscopy, Applications. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; Elsevier, 2017; pp 845–854. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00206-5>.
- (51) Gütllich, P.; Link, R.; Trautwein, A. X. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*; Becke, M., Lappert, M. F., Margrave, J. L., Parry, R. W., Jørgensen, C. K., Lippard, S. J., Niedenzu, K., Yamatera, H., Series Eds.; Inorganic Chemistry Concepts; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1978; Vol. 3. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-12545-8>.
- (52) Da Silva, C. J.; Iwahara, A.; Moreira, D. S.; Delgado, J. U.; Gomes, R. S. <sup>57</sup>Co Half-Life Determination. *Applied Radiation and Isotopes* **2012**, *70* (9), 1924–1926. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.02.038>.
- (53) Lubenica. *English: Mossbauer Spectrum of Goethite*; 2007. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mossbauer\\_spectrum\\_of\\_goethite.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mossbauer_spectrum_of_goethite.jpg) (accessed 2024-04-22).
- (54) Jiles, D. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*; Third Edition.
- (55) Klencsár, Z.; Kuzmann, E.; Vértes, A. User-Friendly Software for Mössbauer Spectrum Analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles* **1996**, *210* (1), 105–118. <https://doi.org/10.1007/BF02055410>.
- (56) Tuček, J.; Zboril, R.; Petridis, D. Maghemite Nanoparticles by View of Mössbauer Spectroscopy. *J. Nanosci. Nanotech.* **2006**, *6* (4), 926–947. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.183>.
- (57) Mørup, S.; Topsøe, H. Mössbauer Studies of Thermal Excitations in Magnetically Ordered Microcrystals. *Appl. Phys.* **1976**, *11* (1), 63–66. <https://doi.org/10.1007/BF00895017>.
- (58) Dormann, J. L.; Fiorani, D.; Tronc, E. Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems. In *Advances in Chemical Physics*; Prigogine, I., Rice, S. A., Eds.; Wiley, 1997; Vol. 98, pp 283–494. <https://doi.org/10.1002/9780470141571.ch4>.
- (59) Nogués, J.; Schuller, I. K. Exchange Bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1999**, *192* (2), 203–232. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00266-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00266-2).