



Přírodovědecká  
fakulta

Univerzita Palackého  
v Olomouci

Katedra experimentální fyziky

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

# Termicky indukované transformace polymorfů oxidu železitého v různých atmosférách

Vypracovala: Bc. Jana Havláková

Vedoucí diplomové práce: Doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.

Konzultant: Mgr. Josef Kašlík

Studijní program a obor: N1701, Nanotechnologie

Forma studia: Prezenční

Datum odevzdání: 19. 5. 2017

## Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autorky:	Jana Havláková
Název práce:	Termicky indukované transformace polymorfů oxidu železitého v různých atmosférách
Typ práce:	Diplomová
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí bakalářské práce:	Doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.
Konzultant:	Mgr. Josef Kašík
Rok obhajoby práce:	2017
Počet stran:	72
Jazyk:	Český
Abstrakt:	Oxid železitý patří mezi důležité nanočásticové materiály nejen díky aplikačnímu potenciálu, ale i díky svým polymorfním transformacím. Ty se liší v závislosti na mnoha faktorech, z nichž mezi nejdůležitější patří typ použité atmosféry. Tato diplomová práce se zabývá <i>in situ</i> studií termicky indukovaných transformací v atmosférách CO, CO <sub>2</sub> a N <sub>2</sub> pomocí rentgenové práškové difrakce. K charakterizaci vstupních a výsledných vzorků jsou použity konvenční rentgenová prášková difrakce, Mössbauerova spektroskopie a magnetizační měření.
Klíčová slova:	Oxidy železa, nanočástice, polymorfní transformace, redukční atmosféry, <i>in situ</i> prášková rentgenová difrakce.

## Bibliographical identification

Author's first name and surname: Jana Havláková

Title: Thermally induced transformations of Iron(III) Oxide polymorphs in various atmospheres

Type of thesis: Master

Department: Department of Experimental Physics

Supervisor: Doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.

Consultant: Mgr. Josef Kašlík

Year of presentation: 2017

Number of pages: 72

Language: Czech

Abstract: Ferric oxide belongs to important nanoparticle materials not only for its remarkable application potential, but also for its polymorphous transformations. These transformations vary according to many factors, from which type of the used atmosphere is the most important. Presented master thesis deals with *in situ* XRD study of thermally induced transformations in CO, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> atmospheres. Conventional XRD, Mössbauer spectroscopy and magnetization measurements were used to characterize reaction precursors and outcomes.

Key words: Iron oxides, nanoparticles, polymorphous transformations, reducing atmospheres, *in situ* XRD.

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. Mgr. Jiřího Tučka, Ph.D., za konzultací s Mgr. Josefem Kašílkem, a že jsem použila pouze zdroje, které řádně cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne .....

.....

podpis

## **Poděkování**

Děkuji svému vedoucímu doc. Mgr. Jiřímu Tučkovi, Ph.D. a konzultantovi Mgr. Josefu Kašíkovi za poskytnuté cenné rady a konzultace. Dále děkuji Mgr. Ivu Medříkovi za poskytnutí vstupních vzorků pro studium jejich transformací. V neposlední řadě patří mé díky rodině a příteli Martinovi za podporu trpělivost a za korektury.

# Obsah

Úvod	8
<b>1 Teoretická část</b>	<b>10</b>
1.1 Oxidy železa . . . . .	10
1.1.1 Vlastnosti nehydratovaných oxidů železa . . . . .	11
1.2 Termicky indukované transformace oxidu železitého . . . . .	19
1.2.1 Transformace v oxidačních atmosférách . . . . .	19
1.2.2 Transformace v redukčních/inertních atmosférách . . . . .	24
<b>2 Praktická část</b>	<b>27</b>
2.1 Experimentální údaje . . . . .	27
2.1.1 Metody přípravy prekurzorů . . . . .	27
2.1.2 Experimentální metody . . . . .	28
2.2 Výsledky měření a diskuze . . . . .	30
2.2.1 Charakterizace prekurzorů . . . . .	30
2.2.2 Transformace v atmosféře $\text{CO}_2$ . . . . .	38
2.2.3 Transformace v atmosféře $\text{N}_2$ . . . . .	45
2.2.4 Transformace v atmosféře $\text{CO}$ . . . . .	53
2.2.5 Závislost velikosti mřížkových parametrů struktur fází $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\text{Fe}_3\text{O}_4$ na teplotě . . . . .	60
Závěr	62

<b>Conclusion</b>	<b>64</b>
<b>Literatura</b>	<b>71</b>
<b>Seznam použitých symbolů a zkratk</b>	<b>72</b>

# Úvod

Nanotechnologie patří mezi nejrychleji se rozvíjející vědní obory dnešní doby. Nabízejí široké spektrum potenciálních aplikací v oblastech jako je medicína, průmysl, ekologie a enviromentální odvětví, z nichž některé si již nacházejí cestu do našeho každodenního života. Jejich zajímavost spočívá v mnohdy diametrálně odlišných fyzikálně-chemických vlastnostech nanomateriálů oproti objemovým protějškům.

Oxidy železa, zejména obsahující trojmocné železo, zaujímají díky svým vlastnostem (biochemické, magnetické, optické, katalytické, sorpční, ...) ve světě nanomateriálů důležité postavení. Nejedná se však pouze o praktický materiál z hlediska aplikací, ale díky existenci více krystalografických struktur (polymorfů) oxidu železitého, představuje důležitou sloučeninu i pro základní nanomateriálový výzkum. Vysokoteplotní transformace oxidu železitého představují častý a poměrně levný způsob přípravy jeho jednotlivých fází. Jsou však velmi závislé na vlastnostech transformačního prostředí i použitých nanomateriálů.

Mezi cíle této diplomové práce patří seznámení se s jednotlivými formami oxidu železitého, jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi, a s problematikou jejich polymorfních transformací za různých experimentálních podmínek, např. teplota, tlak, atmosféra, rozměr a morfologie materiálu, atd. Hlavním cílem práce pak je provedení studie vysokoteplotních transformací různých forem oxidu železitého v redukčních, popřípadě inertních atmosfé-



rách, neboť tato problematika nebyla dosud komplexně adresována v odborné literatuře. Monitorování transformací bude provedeno pomocí *in situ* rentgenovské práškové difrakce. Detailní analýza experimentálních dat pak umožní pochopení polymorfních transformací a identifikaci jednotlivých (mezi) fází vyskytujících se při cestě k finálnímu transformačnímu produktu. Kombinace rentgenovských a mössbauerovských měření je klíčková, neboť umožňuje zevrubnou analýzu fázového složení výsledných produktů transformací za různých podmínek (atmosfér).

# 1 Teoretická část

## 1.1 Oxidy železa

Oxidy železa jsou obecně sloučeninami železa a kyslíku nebo hydroxylové skupiny [1]. Podle toho je lze dělit na nehydratované a hydratované formy. Hydratované formy oxidů železa nejsou předmětem této práce, a proto nebudou dále rozebírány. Nehydratované formy jsou známy tři a dělí se podle oxidačního stavu železa. Pouze dvojmocné železo obsahuje oxid železnatý (FeO), jež nese mineralogický název wüstit. Dvojmocné i trojmocné železo obsahuje oxid železnato-železitý (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) s mineralogickým názvem magnetit. Posledním z nehydratovaných oxidů železa je oxid železitý (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obsahující pouze trojmocné železo. Oxid železitý vykazuje polymorfismus, tzn., že se vyskytuje ve více různých krystalických uspořádáních. Protože krystalická struktura do značné míry ovlivňuje fyzikální a chemické vlastnosti materiálu, jednotlivé polymorfy (fáze) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vykazují různé vlastnosti.

Zatím jsou dobře známy čtyři<sup>1</sup> polymorfy oxidu železitého:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematit),  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemit) a  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kromě krystalických fází existuje také amorfní Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Navíc při vyšších teplotách dochází k termicky indukovaným transformacím mezi jednotlivými fázemi Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jelikož mají některé z fází vlastnosti se značným aplikačním potenciálem, je důležité umět jednotlivé fáze správně rozlišit.

---

<sup>1</sup>Podle [2] existuje pátý polymorf  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který lze syntetizovat z  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za použití vysokého (>30 GPa) tlaku.

### 1.1.1 Vlastnosti nehydratovaných oxidů železa

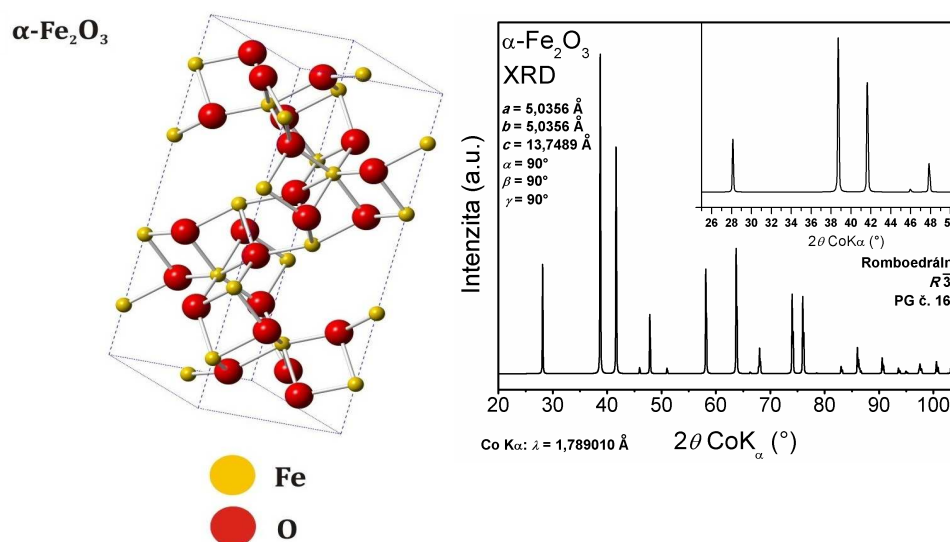
**FeO** nese mineralogický název wüstit a jeho přírodní výskyt pochází zejména z meteoritů a antropogenní strusky [3,4]. Wüstit se vyskytuje prakticky výhradně v nestechiometrické formě a jeho vzorec lze přesněji zapsat jako  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , přičemž je stabilní při teplotách nad  $560^\circ\text{C}$  pro hodnoty  $x$  v rozmezí  $0,04 - 0,12$  [1,5,6]. Ideální krystalová struktura  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  je obdobná jako u soli kamenné ( $\text{NaCl}$ ). Jedná se o těsně uspořádanou kubickou plošně centrovanou mřížku aniontů  $\text{O}^{2-}$ , kde kationty  $\text{Fe}^{2+}$  zaujímají oktaedrální intersticiální pozice. Nestechiometrie wüstitu je způsobená částečnou oxidací některých iontů  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ , což při zachování neutrality elektrického náboje vede ke vzniku kationtových vakancí. Ty jsou částečně uspořádané do tetraedrálních pozic. Mřížkový parametr  $a$  závisí na stechiometrii, tj. množství vakancí, a pohybuje se v rozmezí  $0,428 - 0,431$  nm [1,7,8]. Za pokojové teploty je wüstit paramagnetický a jeho Néelova teplota přechodu do antiferomagnetického stavu, je  $\approx 200$  K. Nicméně elektromagnetické vlastnosti fáze  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  se mění v závislosti na hodnotě parametru  $x$ .  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  například přechází v okolí  $x = 0,08$  z polovodiče typu p na typ n [1,7].

**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** je znám pod mineralogickým názvem magnetit. Hlavní rysy krystalografické struktury  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  byly stanoveny již v roce 1915, neboť se jednalo o jeden z prvních materiálů zkoumaných pomocí rentgenové difrakce. Magnetit krystalizuje v plošně centrované kubické mřížce typu inverzního spinelu s mřížkovým parametrem  $a = 0,839$  nm [1]. Tato krystalová struktura spadá do prostorové grupy  $Fd\bar{3}m$  a obsahuje dvě neekvivalentní – tetraedrické (A) a oktaedrické (B) – kationtové pozice. Tetraedrické pozice jsou obsazovány pouze ionty  $\text{Fe}^{3+}$  a oktaedrické jsou rozděleny mezi  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  ionty.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bývá často nestechiometrický s deficitem v kationtové  $\text{Fe}^{2+}$  podmřížce. Ve stechiometrickém magnetitu je poměr kationtů  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/2$ , přičemž

míra stechiometrie ovlivňuje mřížkový parametr [1, 9]. Magnetit je při pokojové teplotě ferimagnet s Curieovou teplotou  $\approx 850$  K. Při snižování teploty dochází k tzv. Verweyově přechodu. Verweyova teplota  $T_V$  závisí přímo úměrně na rozměru materiálu. Pro objemový  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  má hodnotu  $T_V \approx 125$  K a pro nanočástice se pohybuje v rozmezí 110 – 120 K [10, 11]. Verweyův přechod je také velmi silně závislý na stechiometrii magnetitu, již malá odchylka od ideálního stavu má za následek výrazné snížení teploty přechodu, popřípadě jeho úplné vymizení [9]. Verweyův přechod zahrnuje redukci krystalové symetrie na monoklinickou, která je doprovázena náhlým, rapidním poklesem vodivosti a také anomálním chováním tepelné kapacity v oblasti blízké Verweyovu přechodu [1, 10, 12]. Nanočástice  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  s rozměrem  $< 30$  nm vykazují superparamagnetické chování při pokojové teplotě [13]. Díky své biokompatibilitě, nízké toxicitě v lidském těle a fyzikálně-chemickým vlastnostem patří superparamagnetické nanočástice  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  k nejhodněji využívaným materiálům v oblasti biomedicínských aplikací. Používají se například při cílené dopravě léčiv, jako kontrastní činidlo při zobrazování pomocí nukleární magnetické rezonance nebo při léčbě nádorů pomocí hypertermie [14, 15]. Z dalších oblastí se dají nanočástice  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  využít v oblasti katalýzy a biosenzorů [14, 16].

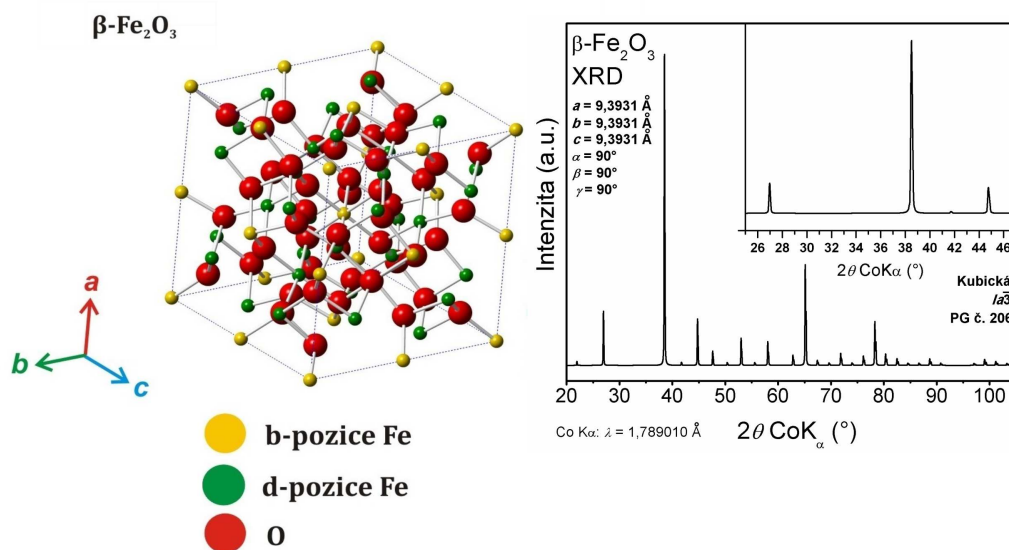
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je termodynamicky nejstabilnějším polymorfem. V přírodě se vyskytuje jak v objemové tak i v nanometrické formě a nese mineralogický název hematit. Krystalovou strukturu hematitu určili poprvé Pauling a Hendricks v roce 1925 [1]. Je korundového typu (romboedrálně centrovaná hexagonální krystalová struktura) s mřížkovými parametry  $a = 5,034$  Å,  $c = 13,752$  Å a spadá do prostorové grupy  $R\bar{3}c$ . Struktura polymorfu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se vyznačuje hexagonálně těsně svázanými ionty kyslíku, které jsou vrstveny podél krystalografického směru [001]. Takové uspořádání umožňuje vznik oktaedricky koordinovaných kationtových pozic. Dvě třetiny těchto pozic jsou obsazeny ionty  $\text{Fe}^{3+}$  a zbylá třetina pozic je vakantní, přičemž jsou pravidelně uspořá-

dány. Každé dvě obsazené pozice jsou následovány vakancí [1, 17]. Krystalová struktura fáze  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a její typický rentgenovský záznam jsou zobrazeny na obrázku 1.1. Stechiometrický hematit je polovodič typu n s šířkou nepřímého zakázaného pásu 2,2 eV [18]. Při pokojové teplotě je  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  slabě feromagnetický, avšak nanočástice s velikostí pod  $\approx 40$  nm mohou za pokojové teploty projevat superparamagnetické chování [19]. Při zahřívání vykazuje hematit dva magnetické fázové přechody. První, tzv. Morinův, je ze slabě feromagnetického do antiferomagnetického stavu při tzv. Morinově teplotě  $\approx 260$  K. Druhý přechod nastává při tzv. Néelově teplotě  $\approx 950$  K, kdy  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ztrácí magnetické uspořádání a přechází do paramagnetického stavu. Na magnetické chování hematitu má vliv mnoho faktorů, mezi které patří zejména velikost částic, míra krystalinity a přítomnost kationtových substitucí [1, 14, 17, 19, 20]. Uplatnění nachází polymorf  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  například v oblasti tenkých filmů v celách elektrod pro fotokatalytické štěpení vody nebo také jako nanočástice ve snímacích součástech senzorů plynů a vlhkosti [21–23].



Obrázek 1.1: Krystalová struktura a typický XRD záznam polymorfu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , převzato z [21].

$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je označován jako vzácný a metastabilní polymorf. V přírodě se nevyskytuje a existuje pouze v nano rozměrech. Byl objeven v roce 1956 Bonnevie-Svendsenem [24, 25]. Krystalová struktura  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je kubická tělesově centrovaná s mřížkovým parametrem  $a = 9,393 \text{ \AA}$  a spadá do prostorové grupy  $Ia\bar{3}$ . V krystalové struktuře tohoto polymorfu lze rozeznat dvě krystalograficky neekvivalentní pozice, označované jako b-pozice a d-pozice, které se liší symetrií jejich okolí, viz obrázek 1.2.  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je na rozdíl od ostatních polymorfů  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  při pokojové teplotě paramagnetický a při teplotě  $\approx 110 - 119 \text{ K}$  se magneticky uspořádává do antiferomagnetického stavu [26]. Z aplikačního hlediska tohoto polymorfu lze zmínit optické vlastnosti (koeficienty absorpce a transmise) ve viditelné oblasti spektra elektromagnetického záření, což jej zvyhodňuje na poli optoelektroniky [17, 22].

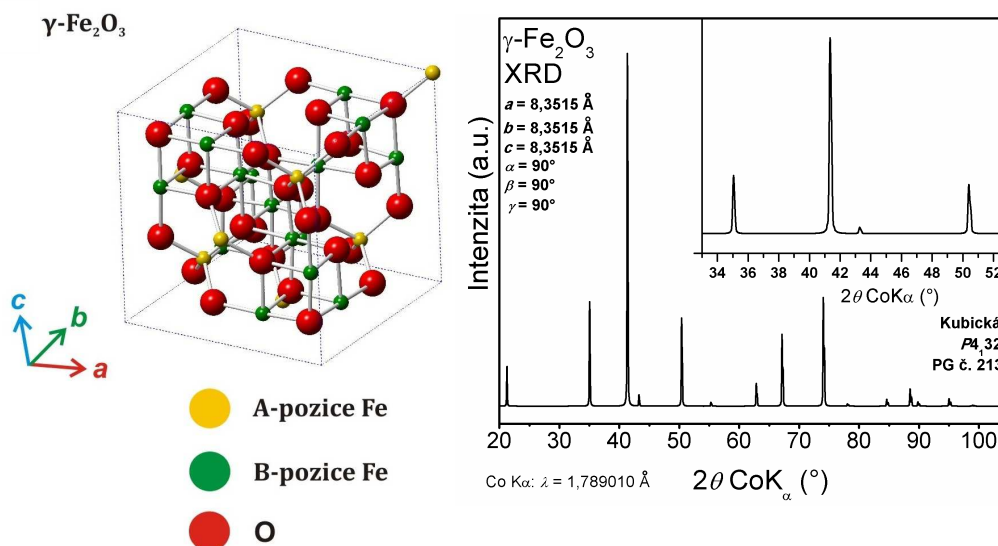


Obrázek 1.2: Krystalová struktura a typický XRD záznam polymorfu  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , převzato z [21].

Polymorf  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se v přírodě vyskytuje obdobně jako  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  v makroskopické i v nanometrické formě a je znám pod mineralogickým názvem maghemit. Krystalografická struktura maghemitu je velmi podobná struktuře mag-

netitu s tím rozdílem, že kationty železa se u maghemitu vyskytují pouze v trojmocném stavu. Maghemit má tedy kubickou plošně centrovanou krystalografickou strukturu typu inverzního spinelu. Mřížkový parametr stanovil poprvé Hägg v roce 1935 a v dnešní době je jeho uznávaná hodnota  $a = 8,351 \text{ \AA}$  [1,17]. Struktura maghemitu obsahuje dvě krystalograficky neekvivalentní pozice – tetraedrické (A) a oktaedrické (B), viz obrázek 1.3. Aby se vykompenzovala nepřítomnost kationtů  $\text{Fe}^{2+}$ , nachází se v 1/3 oktaedrických pozic (v elementární buňce) kationtové vakance. Ty mohou být do různé míry uspořádány či rozmístěny náhodně, přičemž s rostoucím stupněm uspořádání vakancí klesá míra krystalové symetrie. Uspořádané kationtové vakance reprezentují nejnížší energetické uspořádání [18]. Magnetická struktura maghemitu je tvořena dvěma podmřížkami, které korespondují iontům  $\text{Fe}^{3+}$  umístěným v oktaedrických a tetraedrických pozicích [1, 27]. Magnetické momenty těchto podmřížek jsou vzájemně antiparalelní. Maghemit je při pokojové teplotě ferimagnetický. Curieovu teplotu fáze  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nelze přesně stanovit, neboť při zahřátí nad  $\approx 600 \text{ K}$  dochází k nevratné transformaci na termodynamicky stabilní  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Hodnota Curieovy teploty maghemitu je odhadována v rozmezí teplot  $780 - 980 \text{ K}$ . Nanočástice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  s velikostí pod  $\approx 30 \text{ nm}$  vykazují superparamagnetické chování se silnou odezvou ve vnějších magnetických polích [1,17,27]. Tato fáze  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  má tudíž velký význam pro studie základních magnetických jevů v nanosvětě. Z aplikačního hlediska skýtají nanočásticové systémy  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ze všech polymorfů oxidu železitého největší škálu uplatnění. V oblasti technologických odvětví jde například o senzory plynu, magneto-optické součástky, materiály pro magnetokalorické chlazení atd. Nanočástice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  umístěné v nemagnetické matici vykazují jev obří magnetorezistence (za jehož objev byla v roce 2007 udělena Nobelova cena za fyziku), což lze uplatnit kupříkladu v magnetických čtecích hlavách harddisků a ve snímacích součástech magnetometrů [14]. V oblasti medicíny se mohou uplatňovat na-

nočástice tohoto polymorfu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  jako nosiče pro cílený transport léčiv, kontrastní látky pro MRI (zobrazování pomocí nukleární magnetické rezonance) a v neposlední řadě v léčbě nádorů pomocí hypertermie [14].

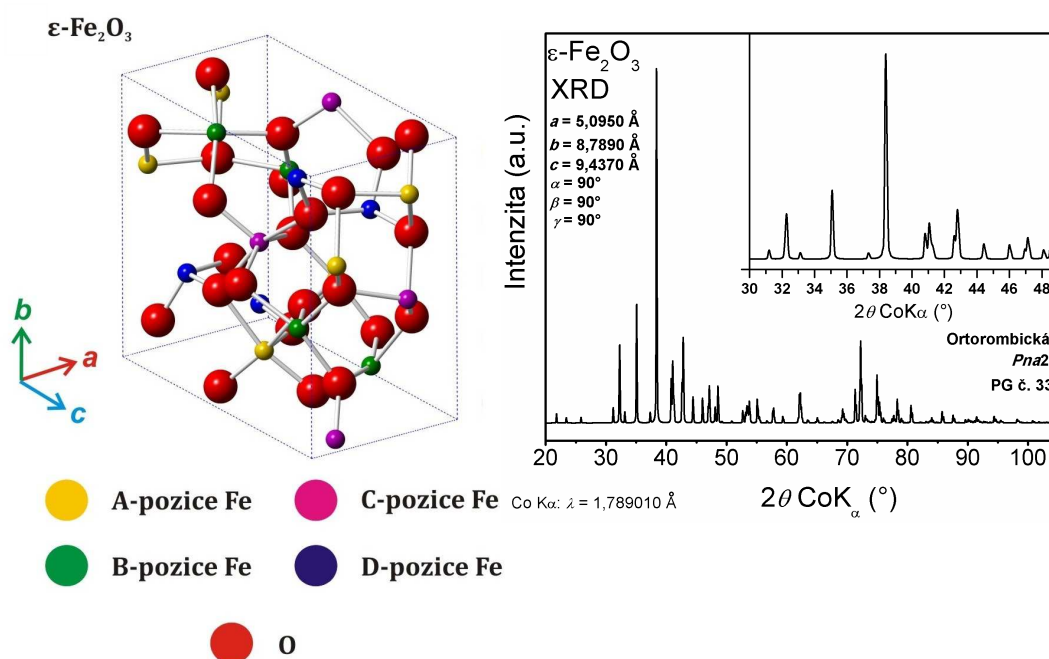


Obrázek 1.3: Krystalová struktura a typický XRD záznam polymorfu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , převzato z [21].

Fáze  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je obdobně jako  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vzácný a metastabilní polymorf oxidu železitého. Je poměrně obtížné jej syntetizovat a v přírodě má pouze velmi omezený výskyt; byl nalezen například v jílovitých minerálech bohatých na železo [28]. Krystalografická struktura této fáze je ortorombická s mřížkovými parametry  $a = 5,072 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,736 \text{ \AA}$  a  $c = 9,418 \text{ \AA}$  spadající do prostorové grupy  $Pna2_1$ . Ionty  $\text{Fe}^{3+}$  obsazují ve struktuře  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  celkem čtyři krystalograficky neekvivalentní pozice. Jedná se o jednu tetraedrickou a tři oktaedrické pozice s různou mírou symetrie [1, 17, 22, 28]. Krystalová struktura a typický rentgenovský záznam jsou na obrázku 1.4. Dříve se tento polymorf označoval jako mezifáze v průběhu termicky indukované transformace nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  na  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , neboť ve své struktuře obsahuje typické znaky obou fází. Při pokojové teplotě se tento polymorf chová jako



kolineární ferimagnet s obrovskou hodnotou koercitivního pole, která odpovídá  $\approx 2$  T [22, 28]. Dále vykazuje  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dva magnetické fázové přechody. Při zvyšování teploty na Curieovu teplotu materiálu  $\approx 490$  K přechází z ferimagnetického do paramagnetického stavu. Naopak při snížení teploty na  $\approx 110$  K dochází k dalšímu přechodu, který je doprovázen prudkým snížením hodnoty koercitivity [28]. Polymorf  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nabízí díky svým vlastnostem široký aplikační potenciál. Například se jedná o magnetická záznamová média pokročilé generace využívající vysoké koercitivity a také zařízení ke snížení elektromagnetické interference pomocí vysokofrekvenční rezonanční absorpce elektromagnetického záření v oblasti milimetrových vlnových délek. Využitelnost tohoto polymorfu je však bohužel doposud značně omezena nesnadnou syntézou čistých vzorků s řízenou velikostí částic bez přítomnosti zbytků prekurzorů nebo jiných polymorfů [28].



Obrázek 1.4: Krystalová struktura a typický XRD záznam polymorfu  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, převzato z [21].

**Amorfní fáze  $\text{Fe}_2\text{O}_3$**  pravidelnou krystalovou strukturu nemá. Nicméně podle van Diepena a Popmy jsou ionty  $\text{Fe}^{3+}$  v neperiodické mřížce obklopeny deformovaným oktaedrem šesti iontů  $\text{O}^{2-}$ , jejichž příslušné osy symetrie jsou náhodně uspořádány [17, 29]. Magnetické chování nanočástic amorfního  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  závisí na mnoha faktorech, mezi něž patří použitý způsob syntézy, velikostní distribuce částic, jejich morfologie a zejména pak míra mezičásticových interakcí. Néelova teplota přechodu z antiferomagnetického do paramagnetického stavu amorfního  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  odpovídá  $\approx 80$  K [17]. Nanočástice této fáze vykazují superparamagnetické chování, které, zvyšuje-li se míra mezičásticových interakcí, přechází do stavu blízkému spinovým sklům [30, 31]. Práškové nanočásticové systémy amorfního  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mají velkou specifickou plochu povrchu (až  $\approx 400$   $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) [30, 32]. Díky těmto vlastnostem může být amorfní  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  uplatněn v odvětvích elektrochemie, elektroniky, v sorpčních a purifikačních procesech a zejména pak v katalýze [30].

## 1.2 Termicky indukované transformace oxidu železitého

Obecně existují dva přístupy, jak lze vyvolat polymorfní transformace oxidu železitého, a to mechanický a teplotní. Mechanicky lze indukovat polymorfní transformace buďto působením vysokým tlakem, nebo pomocí mletí. Teplotní působení pak může být izotermické, nebo dynamické, přičemž právě teplotní přístup k indukci transformací oxidu železitého je nejčastěji používaný a experimentálně nejpříhodnější [22].

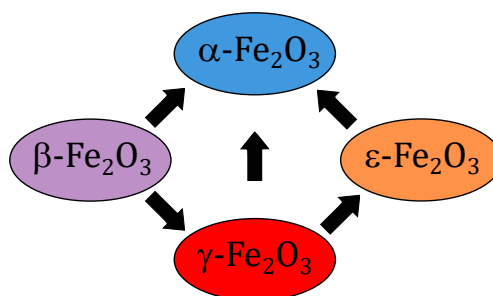
Mechanismus teplotně indukovaných polymorfních transformací  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  závisí jednak na vnitřních (krystalinita a struktura) a vnějších (morfologie, stupeň agregace a velikostní distribuce) parametrech nanočástic a pak také na parametrech prostředí, kdy kromě teploty je důležitá zvolená atmosféra. Dosud byly podrobně zkoumány polymorfní transformace  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v oxidačních atmosférách, jako je (syntetický) vzduch, nebo kyslíková atmosféra. Avšak transformacemi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v inertní nebo redukční atmosféře se dosud zabývalo pouze několik studií [22, 30].

Jelikož mechanicky indukované polymorfní transformace nejsou předmětem této práce, budou dále detailně teoreticky rozebrány termicky indukované polymorfní transformace v oxidačních a redukčních podmínkách.

### 1.2.1 Transformace v oxidačních atmosférách

Teplotně indukované polymorfní transformace oxidu železitého v oxidačních atmosférách (syntetický vzduch, kyslík) se řídí tzv. polymorfním kruhem, který znázorňuje možné přechody mezi jednotlivými fázemi, viz obrázek 1.5. Průběh transformací záleží zejména na velikosti částic a přítomnosti povrchové vrstvy nebo matrice. Dalšími parametry jsou morfologie a typ materiálu

(sféry, tyčinky, prášek, tenký film, atd.).



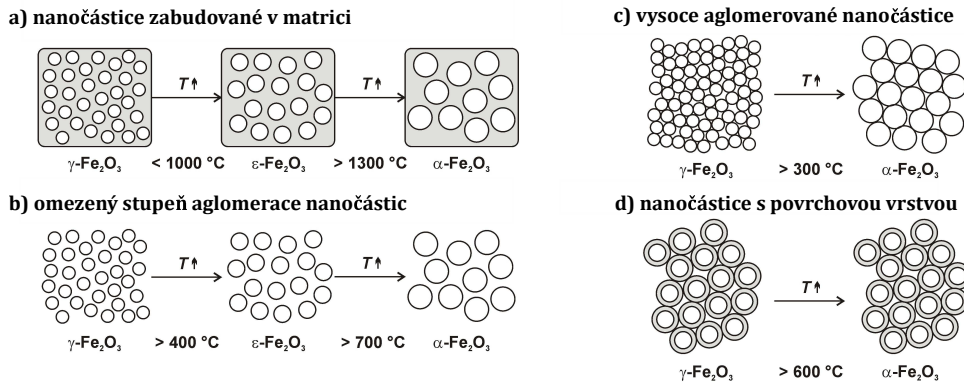
Obrázek 1.5: Tzv. polymorfní kruh termicky indukovaných transformací  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , převzato z [21].

Pokud polymorf  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vystavíme zvyšující se teplotě, pak se může transformovat dvěma cestami. První cestou je transformace přímo na termodynamicky stabilnější  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Druhou možnou cestou je transformace přes mezi-fázi  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [22].

Přímá transformace  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nastává u práškových materiálů při teplotách přibližně  $300 - 400^\circ\text{C}$  a je způsobena teplotním růstem nanokrystalických částic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a jejich spékáním. Překročí-li velikost těchto částic kritickou hodnotu, většinou v rozmezí  $10 - 25$  nm, dochází k transformaci na  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Z pohledu termodynamiky dochází k určité „soutěži“ mezi povrchovou energií částic a aktivační energií systému, přičemž obě energie jsou úzce spjaté s rozměrem nanočástic. Částice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  s menším rozměrem mají teplotu transformace nižší než větší částice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [22, 33]. Pokud jsou nanočástice obaleny povrchovou vrstvou (tzv. „core-shell“ nanočástice), pak obalová část působí jako bariéra znemožňující růst nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a jejich transformaci na  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Zvyšuje se tak teplotní stabilita fáze  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Například dopováním nanočásticemi  $\text{Y}_2\text{O}_3$  lze zvýšit teplotní stabilitu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  až na  $725^\circ\text{C}$  [22].

Kompozit nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zabudovaných v porézní matici ( $\text{SiO}_2$ ) se netransformuje přímo na  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , neboť tato matrice zabraňuje růstu nano-

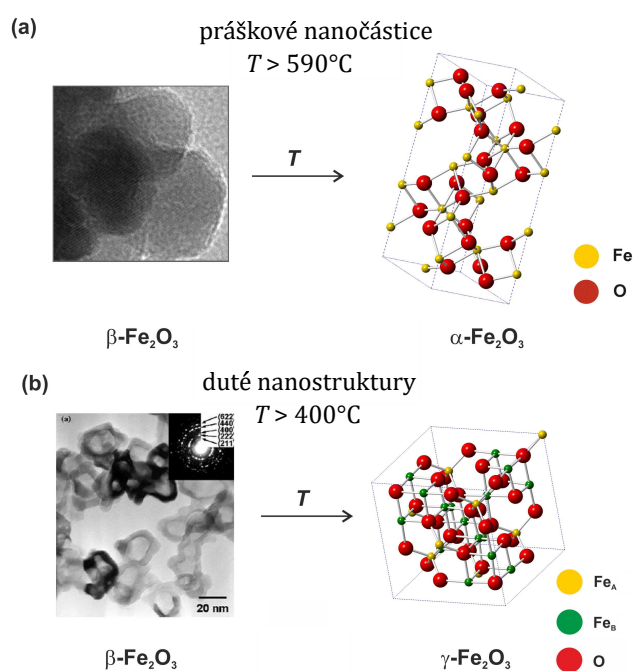
částic i jejich spékání. Transformace probíhá nepřímým mechanismem s polymorfem  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  jako mezifází, tedy  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Částice  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  jsou tvořeny aglomerací (spékáním) velmi omezeného množství částic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , přičemž další transformaci na  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  brání matrice. Teplota přechodu nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  na  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se pohybuje (v závislosti na použité metodě přípravy) v rozmezí  $300 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$  [17, 22, 34]. Nanočástice  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  jsou stabilní až do teplot nad tzv. „skelný přechod“ ( $\approx 1200\text{ }^\circ\text{C}$ ) kdy matrice  $\text{SiO}_2$  měkne a později při teplotě  $1470\text{ }^\circ\text{C}$  přechází na cristobalit, což snižuje prostorové omezení částic  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a umožňuje jejich růst, spékání a transformaci na  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [22]. Průběh výše popsané transformace je závislý i na relativním podílu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v nanokompozitu. Při určitých hodnotách tohoto podílu je možné získat čistý  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , při jiných naopak směs  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  už za nižších teplot [22]. Jednotlivé mechanismy transformace nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  jsou shrnuty v obrázku 1.6.



Obrázek 1.6: Transformace polymorfu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  za různých podmínek. Převzato a upraveno z [22].

Nanočástice polymorfu  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  jsou termicky výrazně stabilnější než fáze  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Transformace fáze  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  probíhají většinou při teplotách v rozmezí  $400 - 600\text{ }^\circ\text{C}$  [22]. Konkrétní teplota transformací pak záleží na povaze vzorku (prášek, duté nanostruktury, tenké filmy). Nejčastěji fáze  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pře-

cháží na  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a to v případě práškových vzorků při teplotě  $\approx 590$  °C. Zabudování nanočástic  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do matrice SiO<sub>2</sub> zvyšuje jejich termickou stabilitu a přechod na  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je u takovýchto vzorků pozorován až při teplotách dosahujících  $\approx 1200$  °C [22]. Průběh transformace  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byl dosud zaznamenán pouze v případě dutých nanostruktur  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při teplotě 400 °C [22, 25]. Navíc vzniklé nanostruktury  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vykazují vysokou teplotní odolnost – k přechodu na  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nedochází ani za teplot až do 800 °C. Toto anomální chování je patrně způsobeno vysokou specifickou plochou povrchu dutých nanostruktur [22, 25]. Příklad možných transformací fáze  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je znázorněn na obrázku 1.7.



Obrázek 1.7: Transformace polymorfu  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za různých podmínek. Převzato a upraveno z [22].

Amorfnní fáze Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v oxidační atmosféře začíná krystalizovat při teplotách  $\approx 300$  °C, přičemž přesná hodnota teploty je závislá na rozměru nanočástic [30]. Jako první se formuje fáze  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a posléze při teplotě  $\approx 400$  °C krystalizuje  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Formované nanočástice  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při dalším zahřívání

přechází na termodynamicky stabilnější  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a při teplotách v rozmezí 500 – 600 °C mizí zcela [35].

Obecně lze říci, že existují dva hlavní faktory ovlivňující, který polymorf se bude formovat ze zvoleného prekursoru a jak může následně přecházet na různé fáze Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22]. Jedná se o Gibbsovu volnou energii ( $G$ ) vztaženou k objemu ( $V$ ) a pak o energetickou bariéru, kterou je nutné překonat, aby mohla nastat fázová transformace. Poměr  $G/V$  lze vyjádřit jako funkce chemického potenciálu ( $\mu$ ) a povrchové energie ( $\sigma$ ):

$$\frac{G}{V} = \frac{\mu}{v} + 6 \cdot \frac{\sigma}{d}, \quad (1.1)$$

kde  $v$  je molární objem a  $d$  představuje rozměr nanomateriálu [22]. Vyjdeme-li z rovnice 1.1, pak lze zapsat, že pro existenci polymorfu  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> musí velikost nanočástic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spadat do intervalu definovaného nerovnostmi:

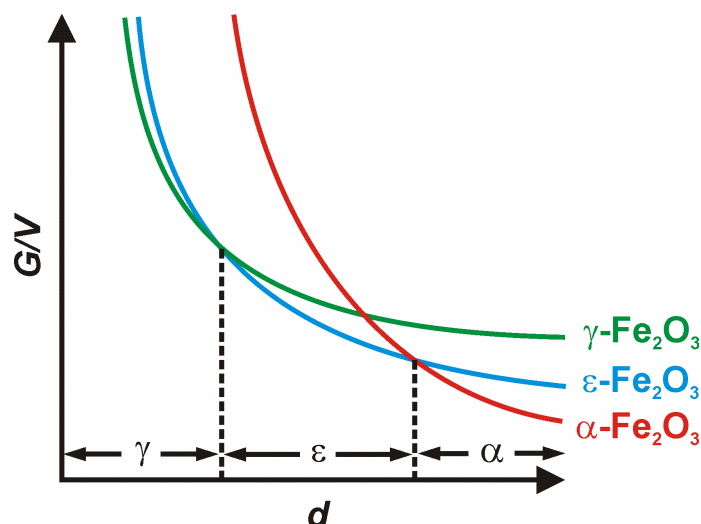
$$-6 \cdot v \cdot \frac{\sigma_\epsilon - \sigma_\gamma}{\mu_\epsilon - \mu_\gamma} < d < -6 \cdot v \cdot \frac{\sigma_\epsilon - \sigma_\alpha}{\mu_\epsilon - \mu_\alpha}, \quad (1.2)$$

splňujícími podmínky

- i)  $\mu_\alpha < \mu_\epsilon < \mu_\gamma$ ,
- ii)  $\sigma_\alpha < \sigma_\epsilon < \sigma_\gamma$ ,
- iii)  $(\sigma_\epsilon - \sigma_\gamma)/(\mu_\epsilon - \mu_\gamma) > (\sigma_\epsilon - \sigma_\alpha)/(\mu_\epsilon - \mu_\alpha)$ .

Z nerovnice 1.2 vyplývá, že překročí-li nanočástice Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> určitý kritický rozměr, pak již není přítomnost fáze  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorizovaná [22, 34]. Stabilita polymorfů  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tedy jejich závislost  $G/V$  na velikosti  $d$  nanočástic, je znázorněna na obrázku 1.8. Lze tedy konstatovat, že transformační cesta  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  ( $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je silně spjatá s rozměrem

nanočástic, kdy přechod na termodynamicky nejstabilnější  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  doprovází růst nanočástic [22, 33].



Obrázek 1.8: Závislost  $G/V$  na  $d$  pro vybrané polymorfy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Převzato z [21].

## 1.2.2 Transformace v redukčních/inertních atmosférách

Při transformacích oxidu železitého v atmosférách, které jsou redukční (např.  $\text{H}_2, \text{CO}$ ) nebo inertní (např.  $\text{CO}_2, \text{N}_2, \text{Ar}, \dots$ ), dochází ke snižování oxidačního stavu železa. Redukce objemového  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je známá z oblasti metalurgie při výrobě železa, kdy se jako redukční plyn používá  $\text{CO}$ , který vzniká pálením koksu. Při takovéto výrobě uniká do ovzduší velké množství  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ , které podporují skleníkový efekt a na jejich produkci se vztahují ekologické daně. Proto vzniklo několik prací zabývajících se redukcí  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pomocí  $\text{H}_2$  [36, 37]. Ve zmiňovaných studiích se jedná o redukce částic  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o velikostech  $> 1 \mu\text{m}$ . Redukce  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pomocí  $\text{CO}$  (příp.  $\text{CH}_4$ ) byla studována z důvodu potenciálního využití ke snížení emisí  $\text{CO}_2$  při spalování fosilních paliv pomocí tzv. karbonátové smyčky, nebo-li CLC (z anglického *chemical looping combustion*), kdy oxid železitý funguje jako zásobník kyslíku pro oxi-



daci paliva [38, 39].

V oblasti nanočásticových transformací se nejvíce studií dosud zabývalo redukcí polymorfu  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v atmosférách H<sub>2</sub> a CO. Redukce  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na  $\alpha$ -Fe může probíhat buďto přes jeden meziprodukt:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> →  $\alpha$ -Fe, nebo přes dva meziprodukty:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → Fe<sub>1-x</sub>O →  $\alpha$ -Fe (obě cesty jsou možné jak pro nanočásticové, tak i pro objemové systémy) [36–38, 40–42]. Teplota, která je potřebná k plné redukcí  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vodíkem na  $\alpha$ -Fe, je silně závislá na rychlosti zahřívání – při nižší rychlosti 0,58 °C/min proběhne redukce do 480 °C a při relativně vysoké rychlosti 10,7 °C/min je k plné redukcí potřeba až 800 °C [40]. Formovaná fáze Fe<sub>1-x</sub>O je termodynamicky nestabilní při teplotách < 576 °C. Během redukce vodíkem se však může objevit i v teplotním rozsahu 350 – 570 °C [36, 40, 43]. Jozwiak *et al.* [40] tento fakt ve své práci vysvětluje tím, že dochází k povrchové reakci Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Fe:  $4\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$ , která má při teplotách < 570 °C posunutou rovnováhu ve prospěch Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Fe. Při vyšších teplotách začíná být fáze Fe<sub>1-x</sub>O termodynamicky stabilní a rovnováha reakce se ustaluje v její prospěch. V průběhu redukce  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pomocí atmosféry CO, zejména při teplotách nad 600 °C, může v důsledku difúze uhlíku do materiálu docházet ke vzniku karbidu železa Fe<sub>x</sub>C [40, 44].

Průběh redukce  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je závislý také na velikosti částic, a to jak v atmosférách redukčních [43], tak i v inertních [45]. Pokud je snížena velikost materiálu, např. mletím, pak dochází k počátku redukce za nižších teplot než u původního materiálu, což se někdy označuje jako mechanická aktivace [43]. V inertní atmosféře bez použití matrice dochází k redukcí  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pouze na oxidy s nižším valenčním stavem Fe: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Fe<sub>1-x</sub>O [45]. Úplné redukce na Fe<sup>0</sup> lze v inertní atmosféře dosáhnout za použití matrice, například grafevové, která působí jako redukční činidlo, a pak jde o karbotermální redukcí. Mezi výsledné produkty potom mohou patřit karbidy železa, podobně jako v případě redukce pomocí CO [46].

Redukce polymorfu  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pomocí H<sub>2</sub> je často využívaná k přípravě Fe<sup>0</sup> a probíhá cestou:  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> →  $\alpha$ -Fe [9,47]. Teplota a rychlost redukce na Fe<sup>0</sup> se dá korigovat upravením parciálních tlaků vodíku a vodních par. Tím lze posouvat rovnováhu reakce  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$  [47].

Redukční mechanismy polymorfu  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byly studovány v inertních atmosférách N<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> [48]. V obou případech dochází nejprve k přechodu na termodynamicky stabilnější  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a posléze na nižší oxidy. V atmosféře redukčně silnějšího N<sub>2</sub> redukce probíhá cestou přes více meziproduktů:  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO, případně až na Fe<sup>0</sup>. Za působení redukčně slabšího CO<sub>2</sub> probíhá cestou:  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [48].

Redukce amorfního Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byla studována jak v redukčních, tak v i inertních atmosférách (kdy byla použita matrice na bázi uhlíku a křemíkových nanočástic) [49, 50]. U redukce vodíkem začíná amorfní materiál krystalizovat na  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za teploty  $\approx 300$  °C. Redukce pak probíhá pouze přes jeden meziprodukt:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> →  $\alpha$ -Fe [49]. V případě termicky indukované transformace v atmosféře CO došli autoři studie k podobným závěrům s tím rozdílem, že výsledné produkty redukce sestávají z různých karbidů železa. Chemické složení a velikost výsledných produktů podle autorů studie závisí na mnoha faktorech zahrnujících použitou teplotu, čas a atmosféru žíhání [49]. Při použití inertní atmosféry N<sub>2</sub> a uhlíkové matrice dochází rovněž ke krystalizaci na  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za teploty  $\approx 300$  °C a další redukce probíhá cestou přes Fe<sub>1-x</sub>O:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → Fe<sub>1-x</sub>O →  $\gamma$ -Fe, výsledný  $\gamma$ -Fe však při chlazení na pokojovou teplotu z velké části přechází na  $\alpha$ -Fe [50].

Redukce oxidů železa jsou tedy velmi komplexní procesy, neboť jde o heterogenní reakce (pevná látka – plyn), během nichž dochází obvykle k několika simultánním reakcím. Průběh redukce závisí na mnoha faktorech lišících se proces od procesu, které zahrnují teplotu, tlak, průtok plynu, krystalovou velikost, porozitu a v neposlední řadě interakci mezi plynem a materiálem [43].

## 2 Praktická část

### 2.1 Experimentální údaje

Tato kapitola obsahuje stručný popis přípravy vstupních nanočástic  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a informace o použitých experimentálních technikách.

#### 2.1.1 Metody přípravy prekurzorů

Vstupní vzorky (tzv. prekurzory) použité v této diplomové práci připravil Mgr. Ivo Medřík (RCPTM). K termicky indukovaným transformacím byly zvoleny tři různé práškové formy oxidu železitého, a to  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a amorfni  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nesou názvy MG\_3, LAC\_41G a MG\_41 v odpovídajícím pořadí. Při přípravě prekurzorů byla k žíhání použita laboratorní muflová pírka LM 312.27 s výrobním číslem NR DB015052 od německé firmy Linn.

Vzorek MG\_3 je  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , který vznikl žíháním dihydrátu šťavelanu železnatého při teplotě  $500^\circ\text{C}$  po dobu tří hodin.

Vzorek LAC\_41G je  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vzniklý přežíháním  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  s názvem LAC\_41. Žíhání trvalo 2 hodiny a probíhalo při teplotě  $280^\circ\text{C}$ .

V případě vzorku MG\_41 se jedná o amorfni  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , který vznikl žíháním dihydrátu šťavelanu železnatého při teplotě  $175^\circ\text{C}$  po dobu 17 hodin.

## 2.1.2 Experimentální metody

Prekurzory a produkty teplotně indukovaných transformací byly charakterizovány pomocí transmisní a skenovací elektronové mikroskopie, rentgenovské práškové difrakce, magnetizačních měření a Mössbauerovy spektroskopie.

Snímky studovaných vzorků z transmisní elektronové mikroskopie (TEM) byly pořízeny pomocí elektronového mikroskopu typu JEM2010 od firmy JEOL s urychlovacím napětím 200 kV a bodovým rozlišením 0,19 nm. Vzorky byly před měřením rozptýleny v etanolu a dispergovány po dobu 10 minut v sonikátoru. Příslušné kapky z těchto velmi zředěných roztoků byly naka-pány na karbonovou mřížku a vysušeny při pokojové teplotě.

Rentgenovské difrakční záznamy byly pořízeny difraktometrem X'Pert Pro od firmy PANalytical, vybaveného detektorem typu X'Celerator a konstru-ovaného v Braggově – Brentanově geometrii. Měřený vzorek byl pro měření vždy rozprostřen a zarovnán na křemíkové destičce. Skenování probíhalo v roz-sahu difrakčních úhlů  $20 - 105^\circ$  po krocích o velikosti  $0,017^\circ$  a každý expe-riimentální bod záznamu byl snímán po dobu 720 sekund.

Při  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerově spektroskopii byl použit mössbauerovský spektro-metr, který pracuje v režimu konstantního zrychlení a který je osazený zdro-jem gama paprsků –  $^{57}\text{Co}$  v matici rhodia s aktivitou 50 mCi. Mössbauerovská spektra byla změřena za pokojové teploty a pro interpretaci naměřených spek-ter byl použit program *MossWinn*. Hodnoty izomerních posunů jsou vztaženy ke kovovému železu  $\alpha\text{-Fe}$  při pokojové teplotě.

Magnetizační měření byla provedena pomocí přístroje pro měření fyzikál-ních vlastností (PPMS – z anglického *physical properties measurement system*) od firmy Quantum Design. Měření proběhla ve vibračním režimu a experi-mentální data byla upravena vzhledem k diamagnetismu a odezvě držáčku na vzorek. Hysterezní smyčky byly měřeny při teplotě 300 K ve vnějším magne-

tickém poli o rozsahu od  $-5T$  do  $+5T$ .

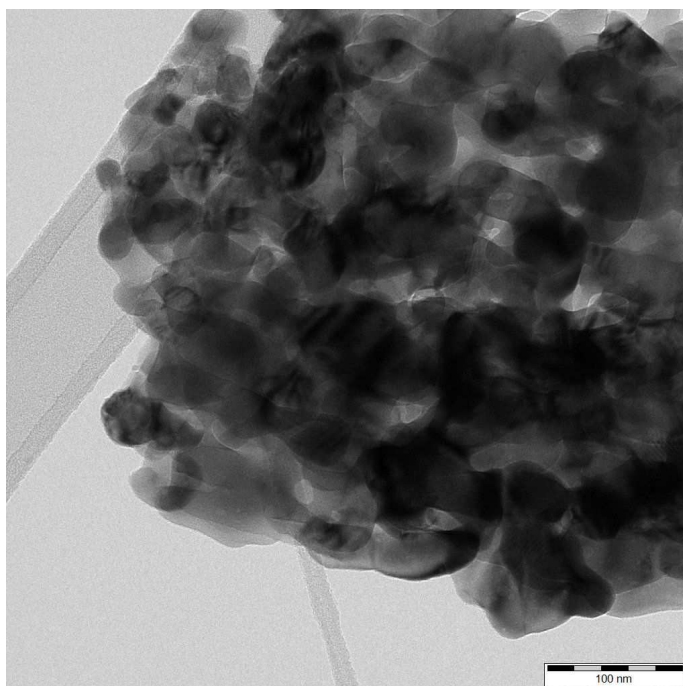
Teplotně indukované transformace byly studovány *in situ* pomocí rentgenovské práškové difrakce. Experimenty byly provedeny v reakční komůrce XRK 900 od firmy Anton Paar instalované do difraktometru X'Pert Pro. Teplotní rozsah experimentů byl  $25 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , přičemž rentgenovské záznamy byly snímány za stabilní teploty každých  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , což odpovídá lineárnímu ohřevu s rychlostí  $1,86\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Výsledné difrakční záznamy byly pro každý sken fitovány pomocí programu *HighScore Plus* a pomocí Rietveldovy analýzy byla zjištěna relativní fázová zástoupení. Použité atmosféry se sestávaly z vysoce čistých plynů ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ ) s konstantním průtokem  $30\text{ml}/\text{min}$ . Práškový materiál vzorku v množství o hmotnosti přibližně  $60\text{ mg}$  byl jemně vtlačen do keramického držáčku a reakční komůrka byla před každým experimentem čištěna proudem  $\text{N}_2$  po dobu pěti minut.

## 2.2 Výsledky měření a diskuze

### 2.2.1 Charakterizace prekurzorů

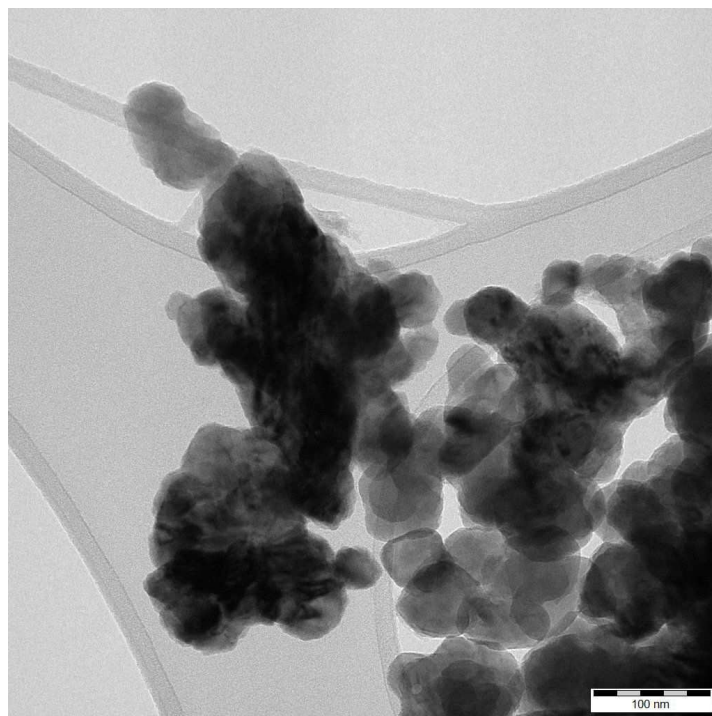
#### Elektronová mikroskopie

Všechny tři vstupní vzorky byly analyzovány pomocí transmisní elektronové mikroskopie. Snímky z TEM jsou uvedeny na obrázcích 2.1, 2.2 a 2.3.

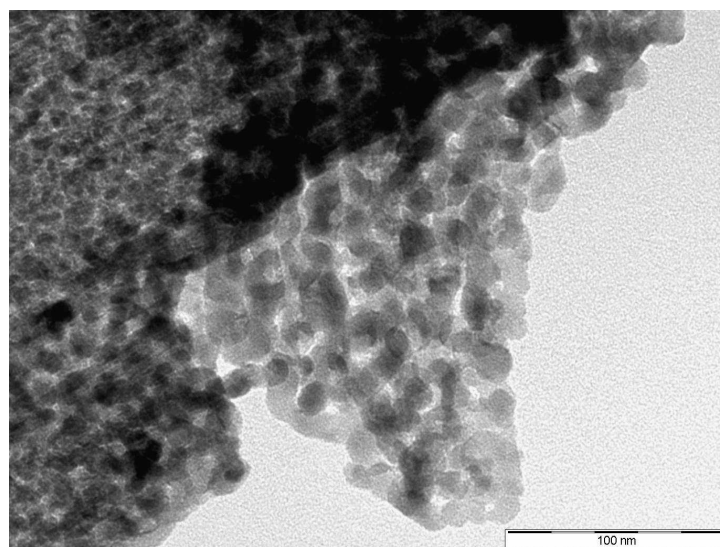


Obrázek 2.1: Snímek vzorku MG\_3 pořízený pomocí TEM.

Z uvedených snímků pořízených pomocí TEM lze usuzovat, že nanočástice všech tří vzorků jsou poměrně spečené a mají přibližně kulovitý tvar. Pro statisticky vypovídající výpočet velikostní distribuce však neposkytují dostatečné množství dat, tedy počet částic na snímcích. Nicméně z nich lze hrubě odhadnout, že průměr jednotlivých nanočástic prekurzorů se pohybuje v rozmezí od  $\approx 20$  nm do  $\approx 100$  nm.



Obrázek 2.2: Snímek vzorku LAC\_41G pořízený pomocí TEM.



Obrázek 2.3: Snímek vzorku MG\_41 pořízený pomocí TEM.

### **Rentgenovské záznamy**

Všechny tři vstupní vzorky byly charakterizovány pomocí konvenční rentgenové difrakce. Tím bylo zjištěno jejich fázové složení a mřížkové parametry.

Tyto údaje obsahuje tabulka 2.1, kde je uvedeno i označení identifikovaných fází v databázi PDF-4+, která byla použita při analýze záznamů. Samotné rentgenovské záznamy jsou zobrazeny na obrázku 2.4. Z výsledků je patrné, že první dva vzorky se sestávají každý pouze z jedné krystalické fáze. Vzorek MG\_3 byl identifikován jako  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s mřížkovými parametry  $a = 5,038 \text{ \AA}$  a  $c = 13,76 \text{ \AA}$ , což je v souladu s teorií, viz kapitola 1.1.1. Vzorek LAC\_41G byl identifikován jako  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s mřížkovým parametrem  $a = 8,357 \text{ \AA}$ , což opět odpovídá teorii, viz kapitola 1.1.1. Poslední ze vstupních vzorků, MG\_41 je amorfni Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tomu odpovídá rentgenovský záznam – viz obrázek 2.4, který nevykazuje žádné ostré difrakční píky, neboť amorfni materiály nemají pravidelnou krystalovou mříž a jejich atomy jsou rozmístěny náhodně. Přítomnost širokých „hrbů“ v difrakčním záznamu vzorku MG\_41 je typickým projevem amorfni materiálů při charakterizaci pomocí rentgenové práškové difrakce.

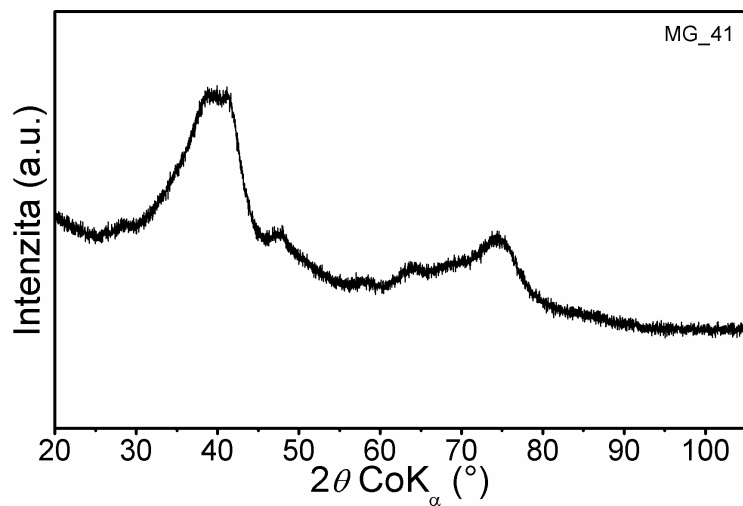
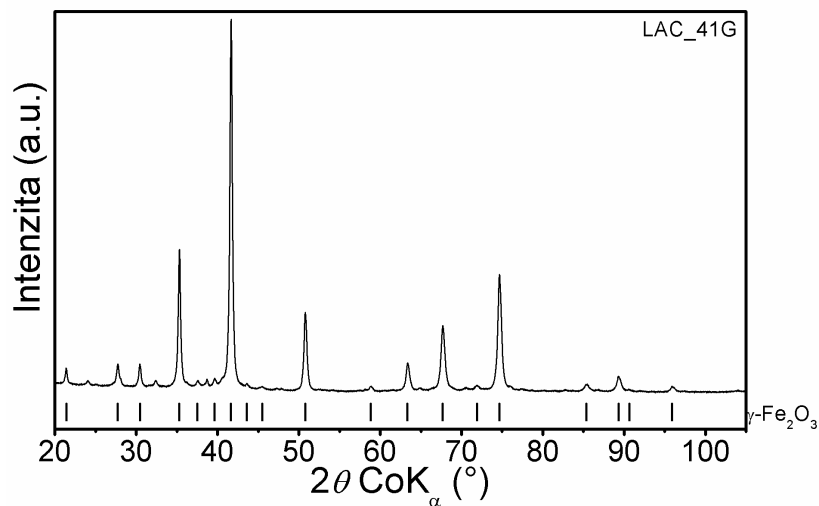
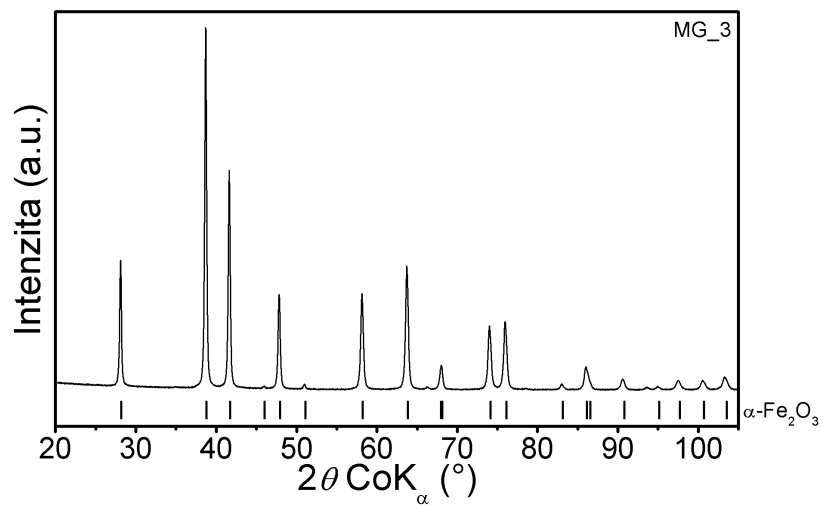
Tabulka 2.1: Výsledky rentgenovských záznamů prekurzorů.

Vzorek	Fáze	JCPDS kód*	Fázové zastoupení (hm.%)	MCL** (nm)	Mřížkový parametr (Å)
MG_3	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	01-080-7077	100	48	$a = 5,038$ $c = 13,761$
LAC_41G	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-015-0615	100	37	$a = 8,357$

\* JCPDS kód – kód identifikované fáze v PDF-4+ databázi

\*\* MCL – střední rentgenovská koherenční délka





Obrázek 2.4: Rentgenovské záznamy vzorků MG\_3, LAC\_41G a MG\_41.

## Mössbauerovská měření

Pro hlubší analýzu fázového složení prekurzorů a jejich strukturní a fázovou charakterizaci byla použita Mössbauerova spektroskopie. Ta může poskytovat důležité informace o lokálních fyzikálně chemických vlastnostech studovaného materiálu. Jde o metodu citlivou vůči jádrům železa, která mohou fungovat jako sonda a skrze hyperjemné interakce vnímat své okolí. Naměřená a nafitovaná mössbauerovská spektra všech tří prekurzorů jsou uvedena na obrázku 2.5. Hodnoty mössbauerovských hyperjemných parametrů, které byly odvozeny z fitování naměřených mössbauerovských spekter, jsou uvedeny v tabulce 2.2.

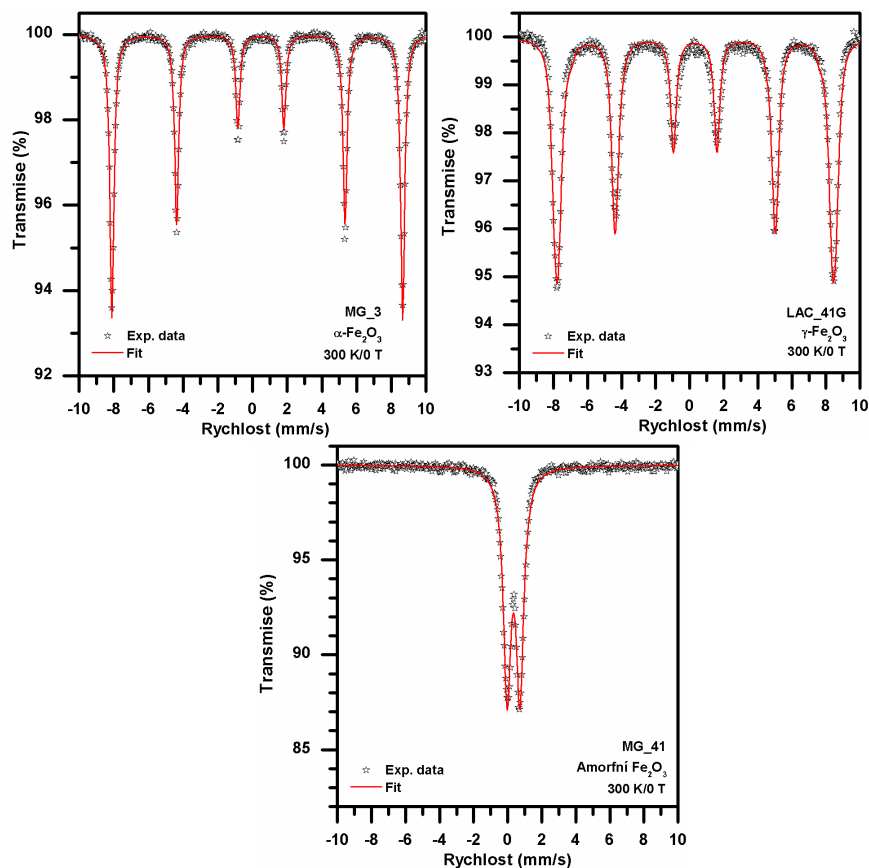
Pokožové mössbauerovské spektrum každého prekurzoru je možné interpretovat s využitím jedné spektrální komponenty. Hodnoty izomerního posunu pro všechny komponenty spadají do intervalu pro trojmocné ionty železa  $\text{Fe}^{3+}$  ve vysokospinovém stavu ( $S = 5/2$ ) [51]. Z toho lze odvodit, že každý z prekurzorů se skládá z jedné fáze oxidu železitého.

Mössbauerovské spektrum vstupního vzorku MG\_3 se skládá z jednoho sextetu, jehož hodnoty hyperjemných parametrů odpovídají tabelovaným hodnotám pro fázi  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [1]. V případě prekurzoru LAC\_41G jde rovněž o jeden sextet mírně asymetrického charakteru. Hodnoty hyperjemných parametrů odpovídají fázi  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [27]<sup>1</sup>. Mössbauerovské spektrum posledního vstup-

---

<sup>1</sup>Z literatury je dobře známo, že mössbauerovské spektrum  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je korektně popsáno dvěma spektrálními komponentami (sextety) při pokojové a nízké teplotě. Pozorování dvou sextetů odpovídá výskytu dvou krystalograficky neekvivalentních pozic v krystalové struktuře  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , tj. oktaedrické a tetraedrické pozice. Jelikož mössbauerovské hyperjemné parametry obou sextetů jsou velmi podobné při pokojové teplotě, je velmi obtížné obě spektrální komponenty od sebe odlišit. Toto rozlišení je dále znemožněno v případě nanočásticových systémů. Proto se často mössbauerovské spektrum  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  změřené při pokojové teplotě prokládá pouze jedním sextetem s průměrovanými hodnotami mössbauerovských parametrů pro obě krystalografické pozice. Přesné hodnoty hyperjemných mössbauerovských parametrů pro tetraedrické a oktaedrické pozice fáze  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  jsou následující:  $\delta = (0,25 \pm 0,01)$  mm/s,  $\Delta E_Q = (0 \pm 0,01)$  mm/s a  $B_{\text{hf}} = (50,5 \pm 0,3)$  T pro tetraedrické pozice a  $\delta = (0,32 \pm 0,01)$  mm/s,  $\Delta E_Q = (0 \pm 0,01)$  mm/s a  $B_{\text{hf}} = (50,0 \pm 0,3)$  T pro oktaedrické pozice za pokojové teploty [27].

ního vzorku **MG\_41** se skládá z jednoho dubletu s hodnotami hyperjenných parametrů odpovídajícími amorfní fázi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [30].



Obrázek 2.5: Mössbauerovská spektra vzorků **MG\_3**, **LAC\_41G** a **MG\_41**.

Tabulka 2.2: Hodnoty mössbauerovských hyperjenných parametrů prekurzorů.

Vzorek	T (K)	Komponenta	$\delta$ $\pm 0,01$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ (mm/s)	$B_{\text{hf}}$ $\pm 0,3$ (T)	RA $\pm 1$ (%)	Přiřazení
MG_3	300	sextet	0,37	-0,21	52,1	100	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
LAC_41G	300	sextet	0,32	0,01	50,3	100	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
MG_41	300	dublet	0,34	0,76	—	100	amorfní $\text{Fe}_2\text{O}_3$

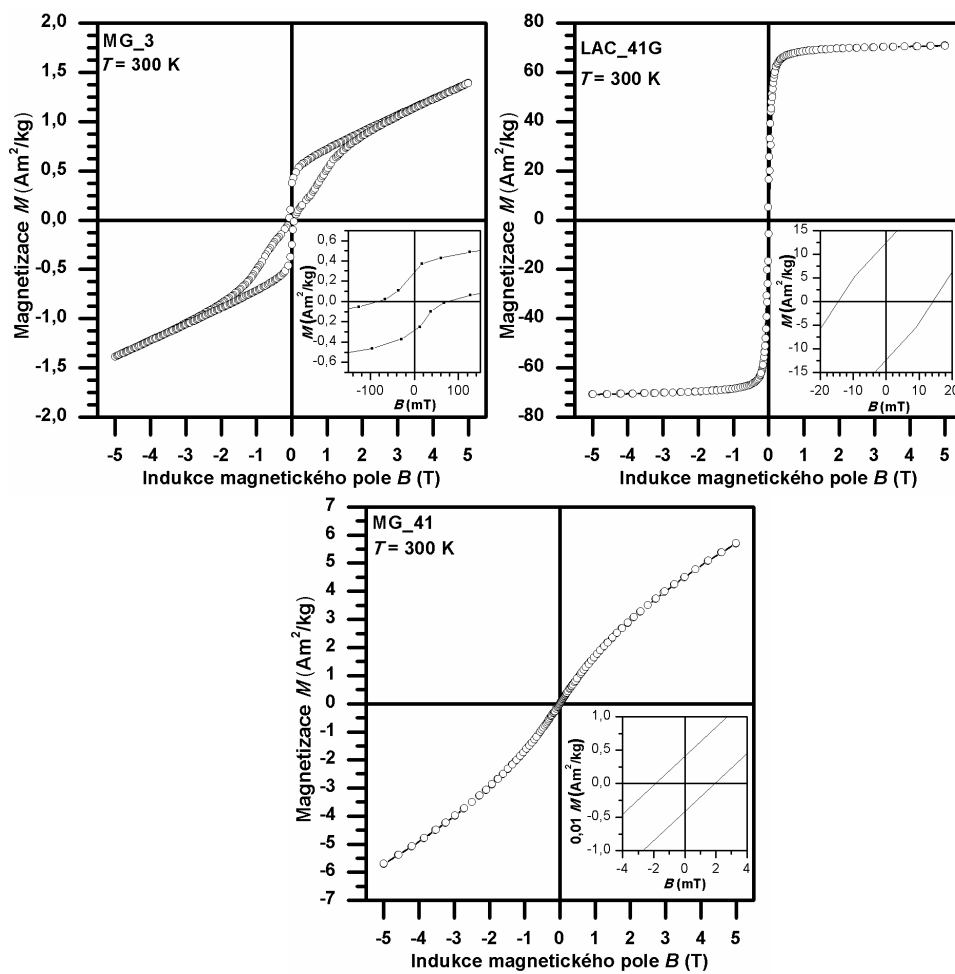
## Magnetizační měření

K základní charakterizaci magnetického chování prekurzorů byly pomocí PPMS změřeny hysterezní smyčky za pokojové teploty, které jsou ukázány na obrázku 2.6.

Magnetizace prekurzoru MG\_3 nevykazuje saturaci v rozsahu použitých hodnot indukce magnetického pole  $B$  od  $-5$  do  $5$  T. Hysterezní smyčka vykazuje symetrii v okolí počátku s hodnotami koercitivního pole  $\approx 73$  mT a remanentní magnetizace  $\approx 0,28$  Am<sup>2</sup>/kg. Z analýzy hysterezní smyčky vyplývá, že obsahuje dva příspěvky. První příspěvek s nesaturujícím charakterem odpovídá fázi  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a reflektuje její antiferomagnetické chování. Druhý příspěvek se saturující tendencí s hysterezí lze přisoudit minoritnímu množství fáze  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> či Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, které se chovají ferimagneticky. Jelikož jejich zastoupení je menší než 1 hm.%, jejich výskyt není identifikován v rentgenovských ani mössbauerovských datech. Důvod, proč lze tyto fáze pozorovat ve změřených hysterezních smyčkách, je dán jejich silnou magnetickou odezvou i v takto malých množstvích.

Pouze v případě prekurzoru LAC\_41G vykazuje hysterezní smyčka saturační magnetizaci 71 Am<sup>2</sup>/kg. Dále lze pozorovat symetrii v okolí počátku s hodnotou koercitivního pole  $\approx 14,3$  mT a remanentní magnetizaci odpovídající hodnotě  $\approx 12,40$  Am<sup>2</sup>/kg.

Hysterezní smyčka prekurzoru MG\_41, podobně jako v případě prekurzoru MG\_3, nevykazuje saturaci magnetizace ani při indukci magnetického pole o hodnotě 5T. Tvar hysterezní smyčky odpovídá amorfním nanočásticím Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s rozměrem  $\approx 5$  nm [30]. Velmi nízké hodnoty koercitivního pole ( $\approx 1,65$  mT) a remanentní magnetizace ( $\approx 0,006$  Am<sup>2</sup>/kg) indikují, že se systém MG\_41 nachází za pokojové teploty v superparamagnetickém stavu s ohledem na délku relaxačního času a na dobu měření magnetometru.



Obrázek 2.6: Hysterezní smyčky vzorků MG\_3, LAC\_41G a MG\_41 při pokojové teplotě.

## 2.2.2 Transformace v atmosféře CO<sub>2</sub>

Všechny tři prekurzory byly po jednom kontinuálně zahřívány v inertní atmosféře CO<sub>2</sub>. Výsledky měření, tedy závislosti relativního fázového zastoupení na teplotě, jsou uvedeny na obrázku 2.7. Produkty tepelně indukovaných transformací jsou označeny podobně jako prekurzory, pouze je podtržítkem připojen vzorec použité atmosféry, v tomto případě CO<sub>2</sub>. Výsledné vzorky byly charakterizovány pomocí konvenční práškové rentgenové difrakce (viz obrázek 2.8), Mössbauerovy spektroskopie a také byla provedena magnetizační měření pomocí PPMS. Pokojová mössbauerovská spektra jsou zobrazena na obrázku 2.9 a hyperjemné parametry odvozené z jejich fitování jsou uvedeny v tabulce 2.3. Hysterezní smyčky za pokojové teploty jsou ukázány na obrázku 2.10.

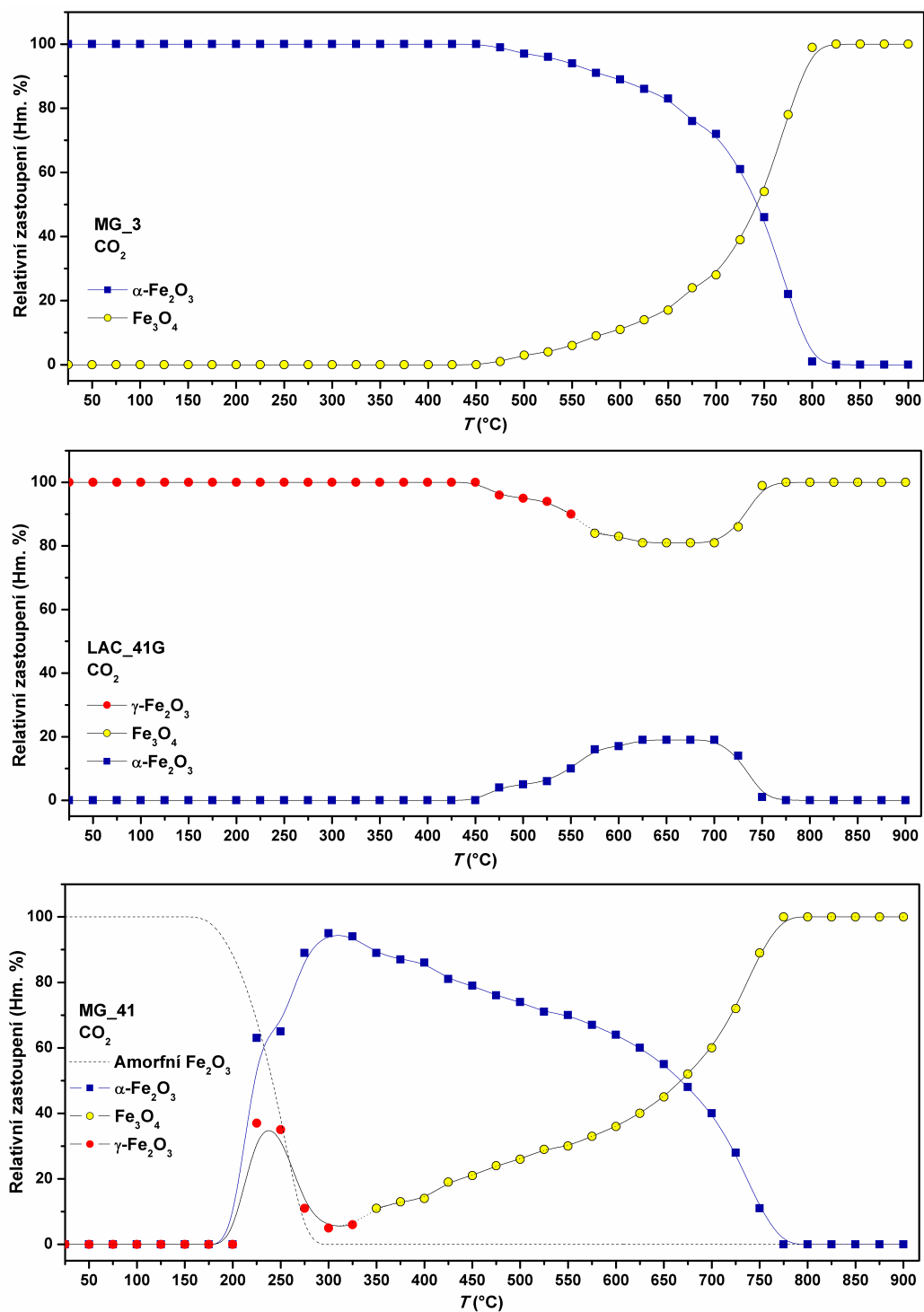
Nanočástice vzorku MG\_3, tedy  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se transformovaly přímo na Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Redukce probíhala v teplotním intervalu 475 – 800 °C. Rentgenovský záznam vzorku MG\_3\_CO<sub>2</sub> je uveden na obrázku 2.8 a potvrzuje jeho jednofázové složení. Pokojové mössbauerovské spektrum výsledného vzorku MG\_3\_CO<sub>2</sub> se skládá ze dvou spektrálních komponent (sextetů), které přísluší různým kationtovým pozicím Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, viz obrázek 2.9. Sextetová komponenta s hodnotou izomerního posunu 0,66 mm/s náleží oktaedrickým pozicím, komponenta s izomerním posunem o hodnotě 0,28 mm/s pak náleží tetraedrickým pozicím, viz tabulka 2.3. Z poměru spektrálních ploch oktaedrického a tetraedrického sextetu vyplývá, že není přesně roven 2:1 (1,92 : 1). Lze tudíž konstatovat, že výsledným transformačním produktem je nestechiometrický Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Hysterezní smyčka vzorku MG\_3\_CO<sub>2</sub> vykazuje saturační magnetizaci  $\approx 93 \text{ Am}^2/\text{kg}$  a symetrii v okolí počátku s poměrně nízkými hodnotami koercitivního pole ( $\approx 9,3 \text{ mT}$ ) a remanentní magnetizace ( $\approx 8,8 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ).

Nanočástice vzorku LAC\_41G se transformovaly z počáteční fáze  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  přes polymorf  $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ . Strukturální transformace z kubické plošně centrované mřížky  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  na romboedrálně centrovanou hexagonální krystalovou strukturu začala za teploty  $475^\circ\text{C}$ . Souběžně se strukturální transformací probíhala redukce na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Je vhodné zmínit, že z hlediska rentgenovské difrakce jsou fáze  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtížně rozlišitelné a jejich identifikace závisí na velikosti mřížkového parametru  $a$ . Fázové složení výsledného vzorku potvrdilo pokojové mössbauerovské spektrum, viz obrázek 2.9, které se opět skládá ze dvou sextetů. Obě komponenty přísluší fázi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , přičemž jedna odpovídá tetraedrickým a druhá oktaedrickým pozicím. Z poměru spektrálních ploch oktaedrického a tetraedrického sextetu opět vyplývá, že není přesně roven 2:1 (1,83 : 1). Lze tudíž konstatovat, že výsledným transformačním produktem je nestechiometrický  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Hysterezní smyčka vzorku LAC\_41G\_CO<sub>2</sub> vykazuje podobné chování jako u vzorku MG\_3\_CO<sub>2</sub>. Saturační magnetizace dosahuje hodnoty  $\approx 90 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , koercitivní pole má hodnotu ( $\approx 9,7 \text{ mT}$ ) a remanentní magnetizace ( $\approx 11,7 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ).

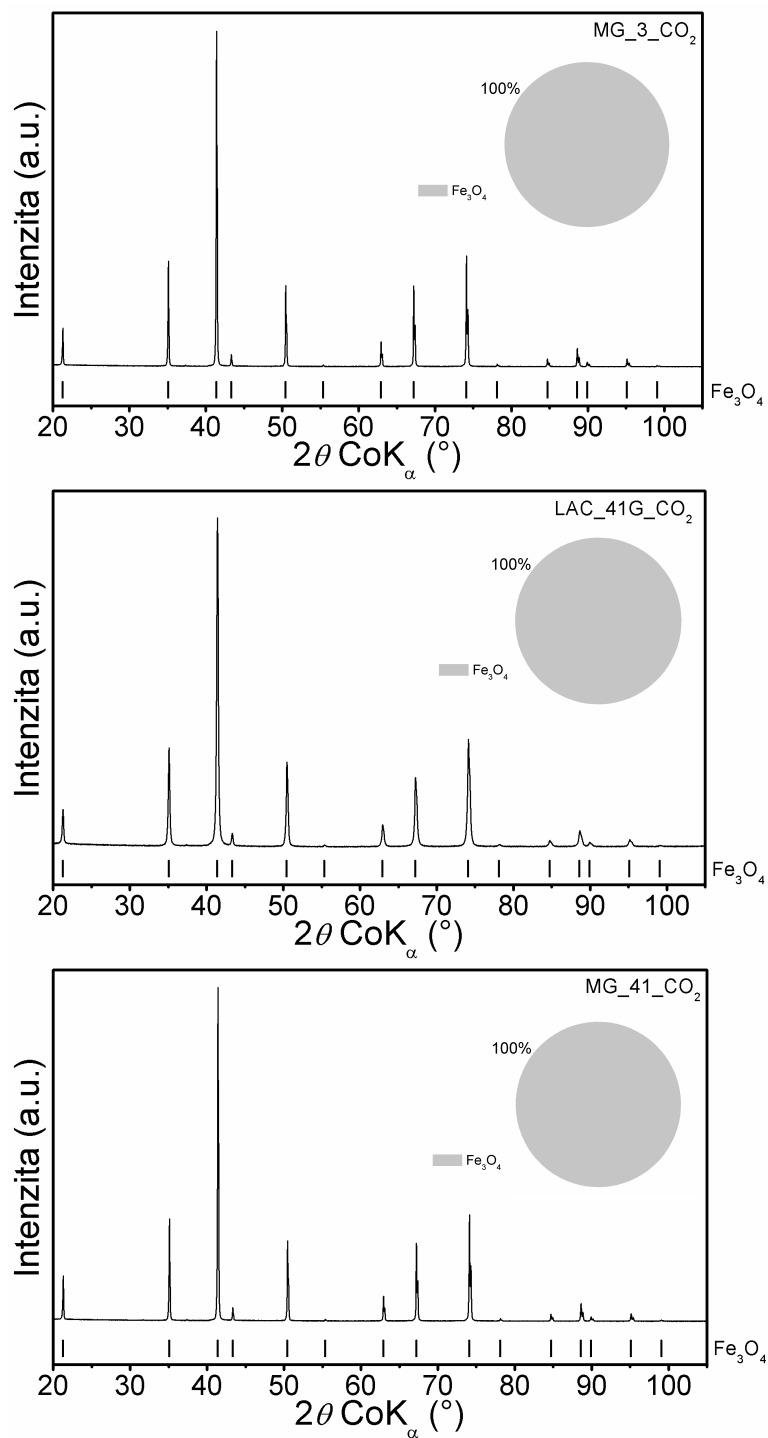
Amorfní fáze vzorku MG\_41 v atmosféře CO<sub>2</sub> začala krystalizovat při teplotě  $225^\circ\text{C}$ . Na obrázku 2.7 je čárkovaně uvedena přítomnost amorfní fáze, která však nelze pomocí rentgenovské difrakce kvantifikovat a je zde uvedena pouze ilustrativně. Nejprve krystalizovaly fáze  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , které se postupně redukovaly na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Výsledný vzorek MG\_41\_CO<sub>2</sub> se skládá pouze z fáze  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , což potvrdila rentgenová difrakce i mössbauerovská spektroskopie s pokojovým spektrem interpretovatelným obdobně jako v případě vzorků MG\_3\_CO<sub>2</sub> i LAC\_41G\_CO<sub>2</sub>. Z poměru spektrálních ploch oktaedrického a tetraedrického sextetu opět vyplývá, že není přesně roven 2:1 (1,87 : 1). Lze tudíž konstatovat, že výsledným transformačním produktem je nestechiometrický  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Hysterezní smyčka MG\_41\_CO<sub>2</sub> vykazuje podobné chování jako u předchozích dvou vzorků. Saturační magnetizace dosahuje  $\approx 94 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , ale oproti předchozím dvěma má menší hodnoty koercitivního pole ( $\approx 1,81 \text{ mT}$ )

a remanentní magnetizace ( $\approx 0,45 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ).

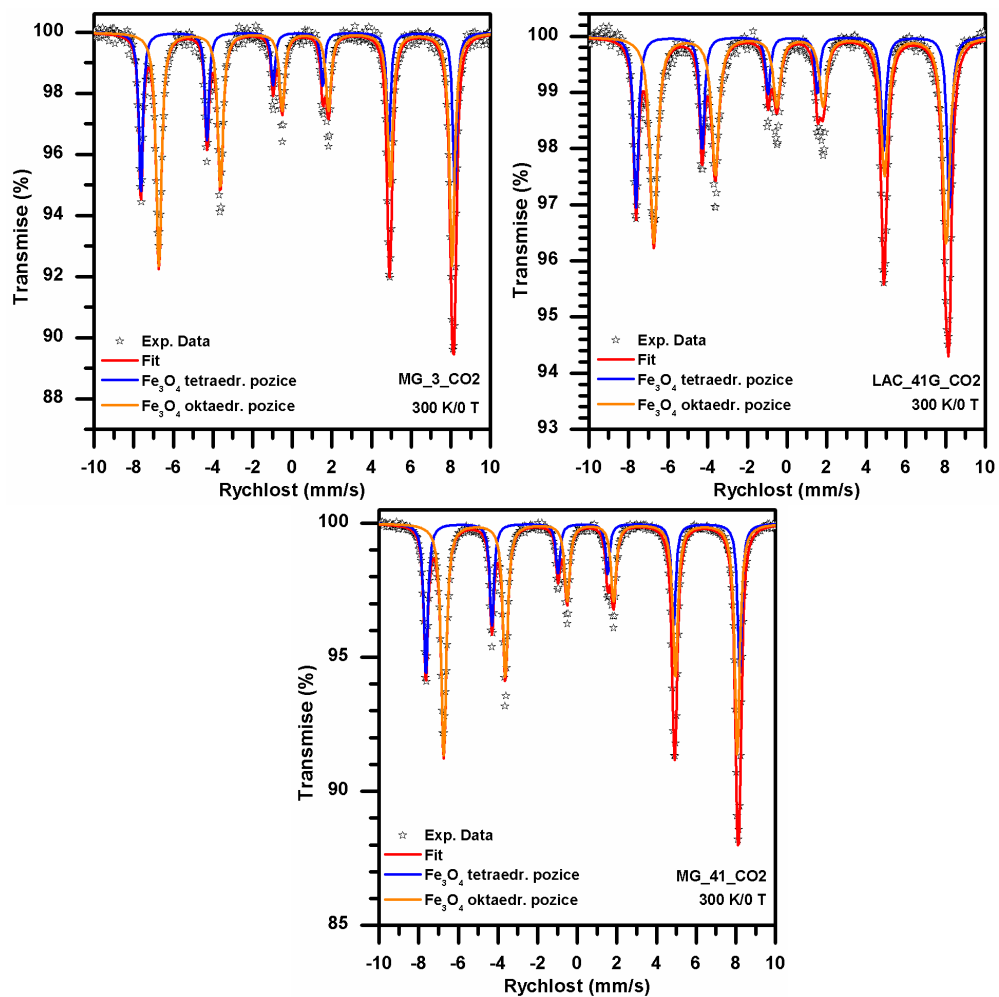


Obrázek 2.7: Teplotní závislost relativního fázového zastoupení během termicky indukovaných transformací prekurzorů v atmosféře CO<sub>2</sub>.





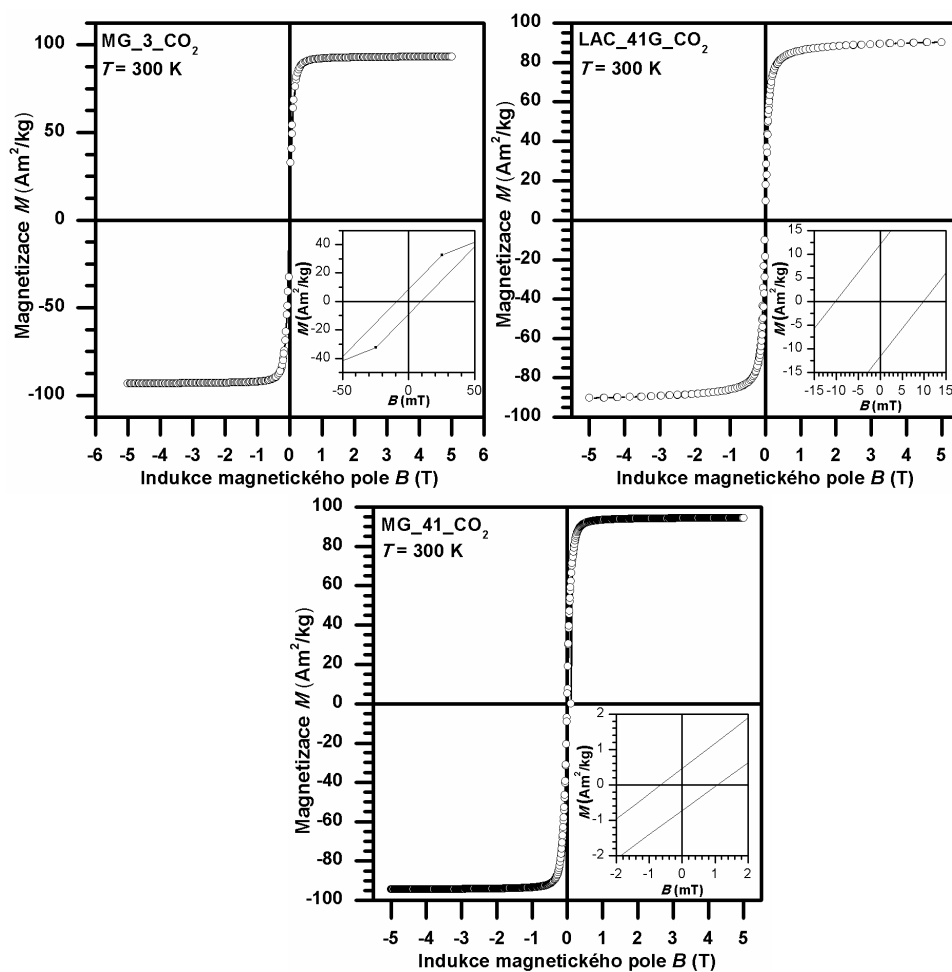
Obrázek 2.8: Rentgenovské záznamy produktů teplotně indukovaných transformací v atmosféře CO<sub>2</sub>.



Obrázek 2.9: Mössbauerovská spektra produktů transformací v atmosféře CO<sub>2</sub>.

Tabulka 2.3: Hodnoty mössbauerovských hyperjemných parametrů produktů transformací v atmosféře CO<sub>2</sub>.

Vzorek	T (K)	Komp.	$\delta$ $\pm 0,01$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ (mm/s)	$B_{hf}$ $\pm 0,3$ (T)	RA $\pm 1$ (%)	Přiřazení
MG_3_CO2	300	sextet	0,28	-0,00	49,2	34	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> tetraedr. pozice
		sextet	0,66	0,01	46,0	66	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> oktaedr. pozice
LAC_41G_CO2	300	sextet	0,29	-0,01	49,1	35	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> tetraedr. pozice
		sextet	0,65	-0,00	45,9	65	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> oktaedr. pozice
MG_41_CO2	300	sextet	0,28	-0,00	49,2	35	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> tetraedr. pozice
		sextet	0,66	0,01	46,0	65	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> oktaedr. pozice



Obrázek 2.10: Hysterezní smyčky produktů transformací v atmosféře CO<sub>2</sub> při pokojové teplotě.

### 2.2.3 Transformace v atmosféře N<sub>2</sub>

Termicky indukované transformace všech tří prekurzorů v inertní atmosféře N<sub>2</sub> probíhaly o něco složitěji než v případě atmosféry CO<sub>2</sub>. Průběhy termicky indukovaných transformací prekurzorů v atmosféře N<sub>2</sub> jsou uvedeny na obrázku 2.11. Rentgenovské záznamy výsledných vzorků jsou uvedeny na obrázku 2.12, mössbauerovská spektra na obrázku 2.13 a hyperjemné mössbauerovské parametry v tabulce 2.4. Hysterezní smyčky za pokojové teploty jsou ukázány na obrázku 2.14.

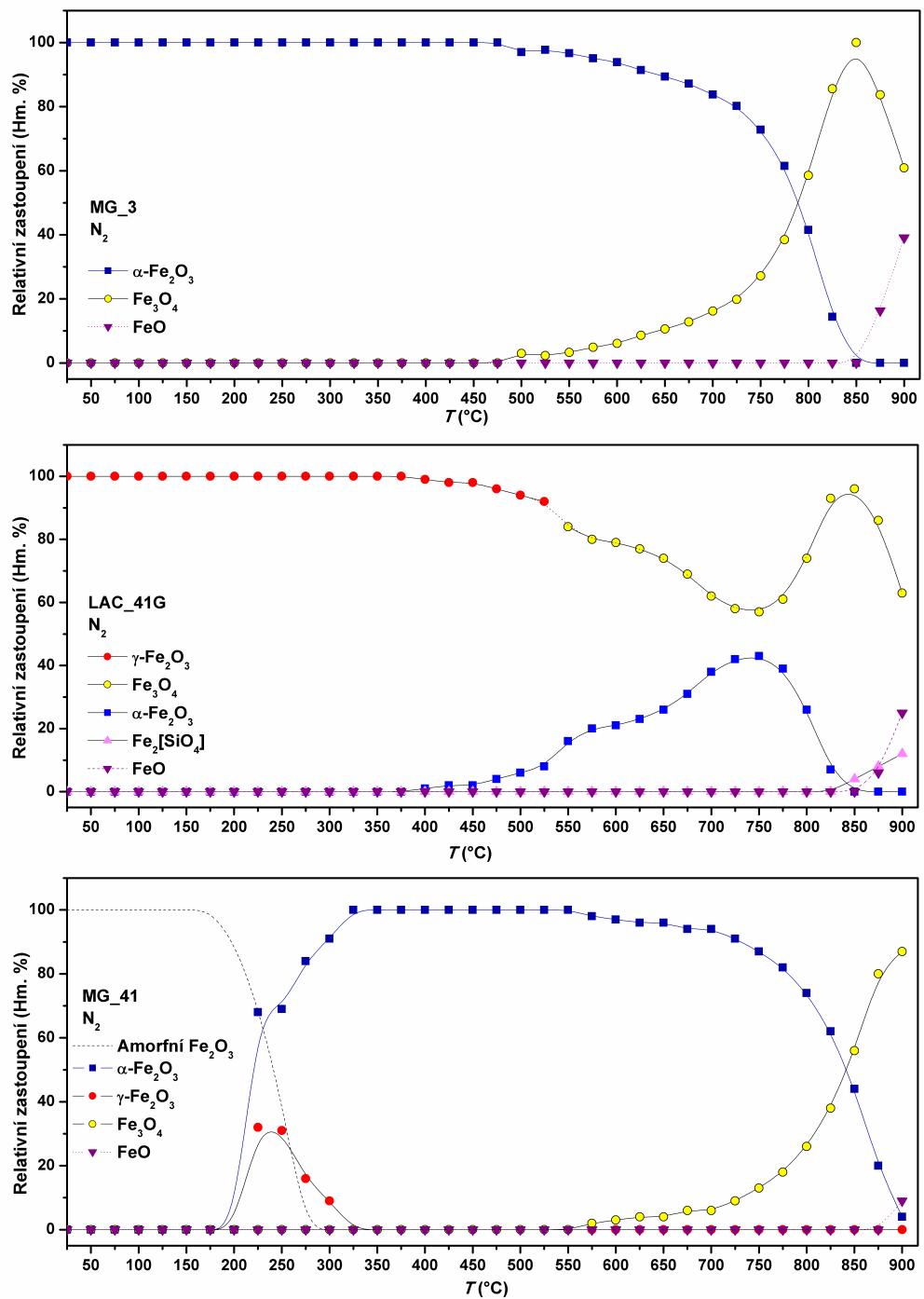
Nanočástice vzorku MG\_3 se v atmosféře N<sub>2</sub> transformovaly z  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> přes Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na FeO. Redukce  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> probíhala v teplotním rozsahu 500 – 850 °C. Relativní zastoupení fáze Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dosáhlo maxima (100%) za teploty 850 °C. Při teplotě 875 °C se začala objevovat fáze FeO. Výsledný vzorek MG\_3\_N<sub>2</sub> se podle XRD skládá z Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a FeO s relativním fázovým zastoupením 54 % a 46 % v odpovídajícím pořadí. Fáze FeO se podle identifikace z rentgenovských záznamů, na základě různé velikosti mřížkových parametrů, skládá ze dvou fází FeO s různou stechiometrií. Uvedené relativní fázové zastoupení je z důvodu kvantifikace součtem zastoupení pro obě fáze. Pokojové mössbauerovské spektrum vzorku MG\_3\_N<sub>2</sub> se skládá ze čtyř spektrálních komponent – dvou sextetů a dvou dubletů. Oba sextety přísluší fázi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; komponenta s hodnotou izomerního posunu 0,27 mm/s přísluší tetraedrickým pozicím a druhá, s hodnotou izomerního posunu 0,67 mm/s oktaedrickým pozicím. Z poměru spektrálních ploch oktaedrického a tetraedrického sextetu opět vyplývá, že není přesně roven 2:1 (1,80 : 1). Lze tudíž konstatovat, že jedním z výsledných transformačních produktů je nestechiometrický Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Dublet s hodnotami izomerního posunu 1,11 mm/s a kvadrupólového štěpení 0,32 mm/s odpovídá iontům Fe<sup>2+</sup> ve fázi FeO stechiometrického charakteru. Poslední dublet s hodnotami izomerního posunu 0,88 mm/s a kvadrupólového

štěpení 0,57 mm/s odpovídá smíšené valenci iontů  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  v povrchových vrstvách fáze FeO, které mohou mít odlišnou stechiometrii. Hysterezní smyčka vzorku MG\_3\_N<sub>2</sub> vykazuje saturační magnetizaci  $\approx 93 \text{ Am}^2/\text{kg}$ . Vykazuje také symetrii v okolí počátku s hodnotami koercitivního pole ( $\approx 11,55 \text{ mT}$ ) a remanentní magnetizace ( $\approx 8,37 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ).

Nanočástice vzorku LAC\_41G se v atmosféře N<sub>2</sub> transformovaly z fáze  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  na výslednou směs  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , FeO a  $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$  přes mezifázi  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , která se vyskytovala v teplotním rozmezí 400 – 825 °C. Fáze  $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$  (mineralogicky známá jako fayalit nebo olivín) patrně vznikla díky přítomnosti zbytkových křemičitých iontů materiálu, ze kterého byl prekurzor LAC\_41G připraven, a začala se objevovat při teplotě 850 °C. Při teplotě 875 °C se pak začala objevovat fáze FeO, která se podle identifikace z rentgenových záznamů, na základě různé velikosti mřížkových parametrů, skládá ze dvou fází FeO s různou stechiometrií. Graficky zobrazené (viz obrázek 2.11) relativní fázové zastoupení je z důvodu přehledné kvantifikace součtem zastoupení pro obě fáze FeO. Pokojové mössbauerovské spektrum vzorku LAC\_41G\_N<sub>2</sub> se skládá z pěti spektrálních komponent. Oba dva sextety opět přísluší fázi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – tetraedrickým a oktaedrickým kationtovým pozicím. Z poměru spektrálních ploch oktaedrického a tetraedrického sextetu opět vyplývá, že není přesně roven 2:1 (1,95 : 1). Lze tudíž konstatovat, že jedním z výsledných transformačních produktů je téměř stechiometrický  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Dublet s hodnotami hyperjenných parametrů  $\delta = (1,31 \pm 0,01) \text{ mm/s}$  a  $\Delta E_Q = (0,15 \pm 0,01) \text{ mm/s}$  odpovídá fázi FeO. Druhý dublet, s hodnotami hyperjenných parametrů  $\delta = (0,88 \pm 0,01) \text{ mm/s}$  a  $\Delta E_Q = (0,49 \pm 0,01) \text{ mm/s}$ , odpovídá smíšené valenci iontů  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  v povrchových vrstvách. Poslední dublet, s hodnotami hyperjenných parametrů  $\delta = (1,17 \pm 0,01) \text{ mm/s}$  a  $\Delta E_Q = (2,76 \pm 0,01) \text{ mm/s}$ , odpovídá dvojmocným iontům Fe ve sloučenině  $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ . Hysterezní smyčka vzorku LAC\_41G\_N<sub>2</sub> vykazuje saturační magnetizaci  $\approx 54,5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ . Vy-

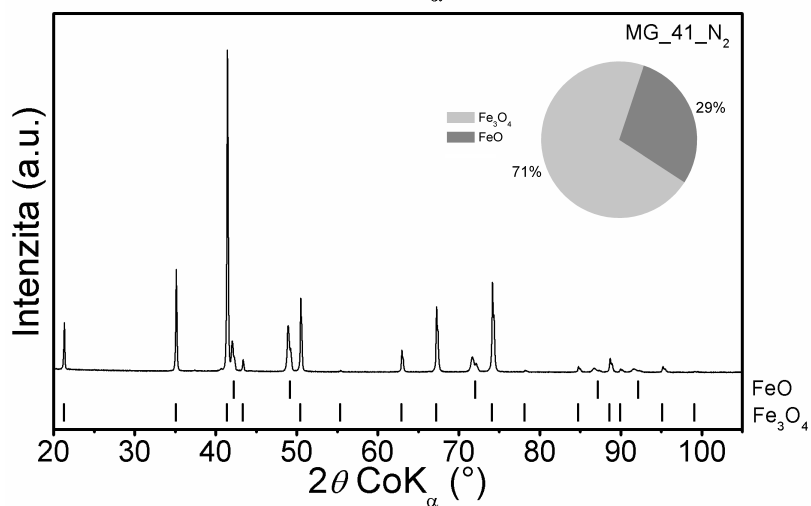
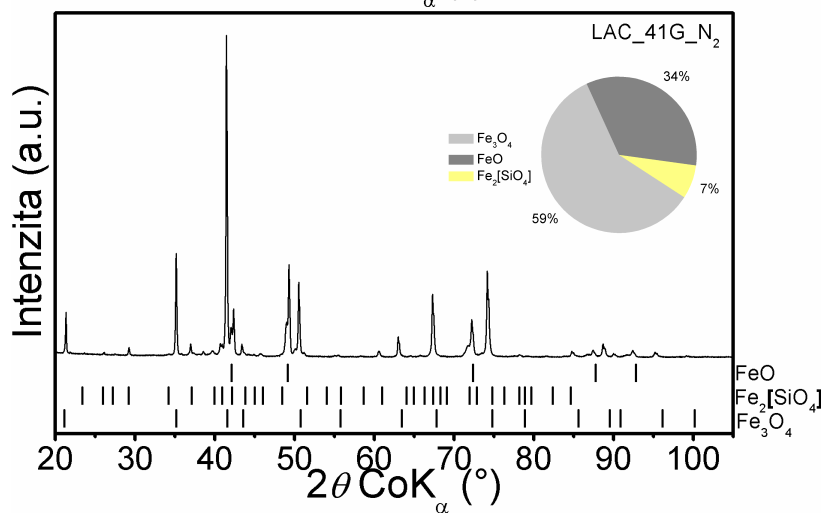
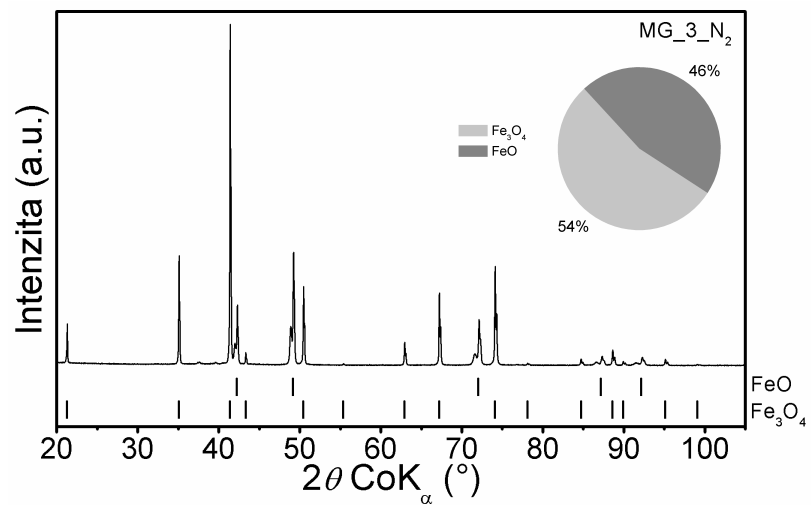
kazuje symetrii v okolí počátku s hodnotami koercitivního pole ( $\approx 13,42$  mT) a remanentní magnetizace ( $\approx 6,49$  Am<sup>2</sup>/kg).

Nanočástice vzorku MG\_41 v atmosféře N<sub>2</sub> začaly krystalizovat při teplotě 225 °C, kdy se objevily fáze  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ta však přešla během teplot 250 – 300 °C na stabilnější  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Přítomnost amorfni fáze na obrázku 2.11 je pouze ilustrativní, kvantifikovány jsou pouze krystalické fáze. V rozmezí teplot 325 – 550 °C se vyskytovala jediná krystalická fáze –  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Při teplotě 525 °C se tato fáze začala redukovat na Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a při teplotě 900 °C se objevila fáze FeO. Podle rentgenovského záznamu se výsledný vzorek MG\_41\_N<sub>2</sub> (viz obrázek 2.12) skládá ze dvou krystalických fází – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a FeO, s relativním zastoupením 71 % a 29 %. Fáze FeO se podle identifikace z rentgenových záznamů, na základě různé velikosti mřížkových parametrů, skládá ze dvou fází FeO s různou stechiometrií. Uvedené relativní fázové zastoupení je z důvodu kvantifikace součtem zastoupení pro obě fáze. Pokojové mössbauerovské spektrum se skládá ze čtyř spektrálních komponent, z nichž oba sextety odpovídají fázi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (jeden tetraedrickým a druhý oktaedrickým pozicím). Z poměru spektrálních ploch oktaedrického a tetraedrického sextetu vyplývá, že je téměř roven 2:1 (1,97 : 1). Lze tudíž konstatovat, že výsledným transformačním produktem je téměř stechiometrický Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Dublet s hodnotou kvadrupólového štěpení 0,25 mm/s odpovídá fázi FeO a dublet s hodnotou kvadrupólového štěpení 0,50 mm/s odpovídá povrchovým vrstvám se smíšenou valencí iontů Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>. Hysterezní smyčka vzorku MG\_41\_N<sub>2</sub> vykazuje saturační magnetizaci  $\approx 69$  Am<sup>2</sup>/kg. Vykazuje symetrii v okolí počátku s hodnotami koercitivního pole ( $\approx 9,04$  mT) a remanentní magnetizace ( $\approx 5,50$  Am<sup>2</sup>/kg).



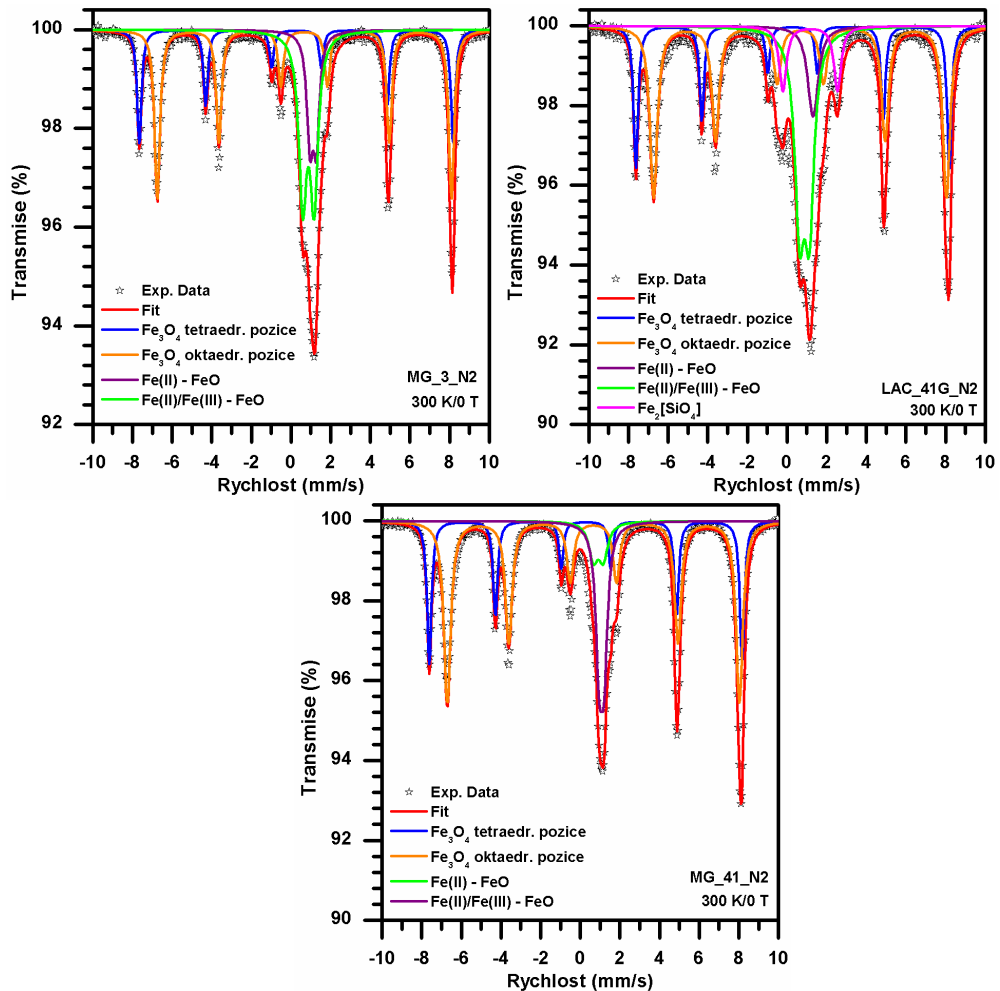
Obrázek 2.11: Teplotní závislost relativního fázového zastoupení během termicky indukovaných transformací prekurzorů v atmosféře N<sub>2</sub>.





Obrázek 2.12: Rentgenovské záznamy produktů teplotně indukovaných transformací v atmosféře N<sub>2</sub>.

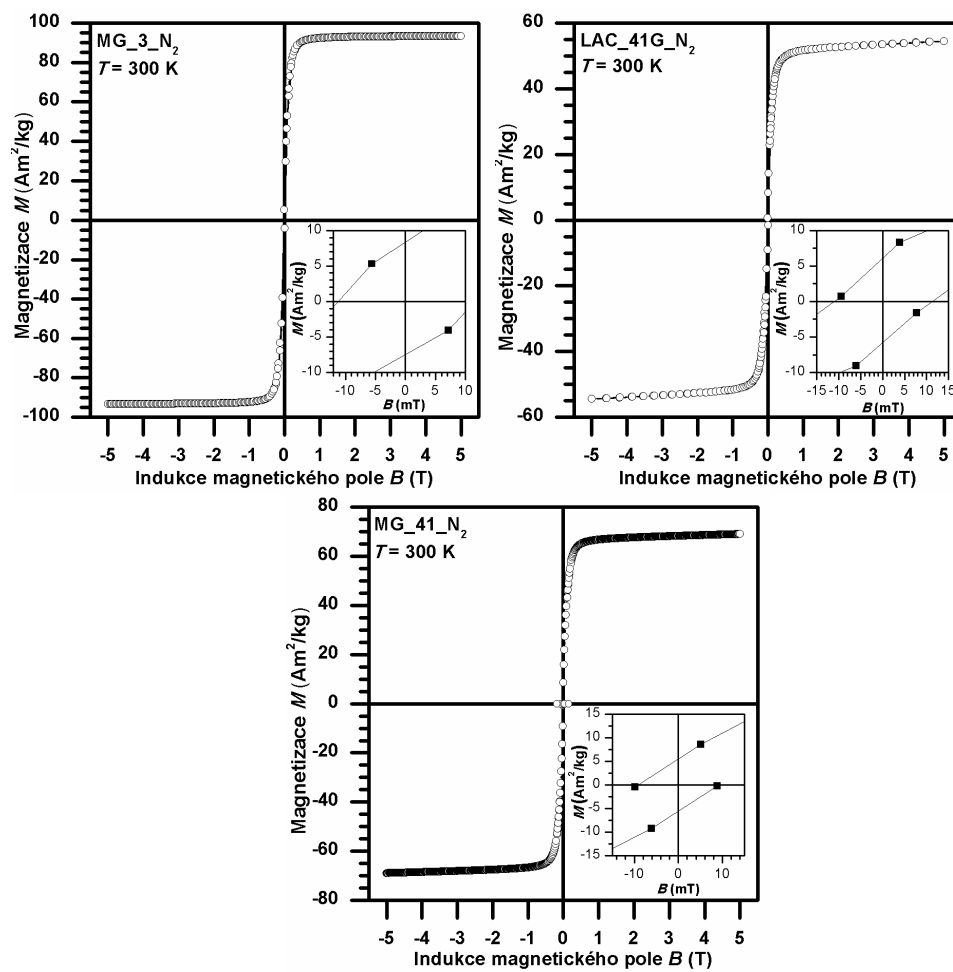
Celkově lze říci, že atmosféra  $N_2$  u termicky indukovaných transformací působí, ač je inertní, více redukčním způsobem než atmosféra  $CO_2$ . U všech vstupních vzorků došlo k částečné redukci až na  $FeO$ . Vzhledem k interpretaci pokojových mössbauerovských spekter produktů transformací v atmosféře  $N_2$  je možné odvodit, že na vzduchu pravděpodobně dochází k částečné zpětné oxidaci nanočástic  $FeO$ . Vznikají tak povrchové vrstvy  $FeO$  se smíšenými valenčními stavy iontů  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  a odlišnou stechiometrií, které byly identifikovány pomocí mössbauerovy spektroskopie. Podobný případ byl v literatuře pozorován při transformaci nanočástic  $\beta-Fe_2O_3$  v atmosféře  $N_2$ .



Obrázek 2.13: Mössbauerovská spektra produktů transformací v atmosféře  $N_2$ .

Tabulka 2.4: Hodnoty mössbauerovských hyperjemných parametrů produktů transformací v atmosféře N<sub>2</sub>.

Vzorek	T (K)	Komp.	$\delta$ $\pm 0,01$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ (mm/s)	$B_{hf}$ $\pm 0,3$ (T)	RA $\pm 1$ (%)	Přiřazení
MG_3_N2	300	sextet	0,27	-0,01	49,2	21	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> tetraedr. pozice
		sextet	0,67	-0,01	46,1	38	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> oktaedr. pozice
		dublet	1,11	0,32	—	14	FeO
		dublet	0,88	0,57	—	27	FeO (Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> )
LAC_41G_N2	300	sextet	0,28	0,00	49,2	20	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> tetraedr. pozice
		sextet	0,66	-0,02	45,9	39	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> oktaedr. pozice
		dublet	1,31	0,15	—	7	FeO
		dublet	0,88	0,49	—	27	FeO (Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> )
		dublet	1,17	2,76	—	7	Fe <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]
MG_41_N2	300	sextet	0,28	-0,01	49,1	26	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> tetraedr.
		sextet	0,66	0,00	45,8	50	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> oktaedr. pozice
		dublet	1,08	0,25	—	18	FeO
		dublet	0,91	0,50	—	6	FeO (Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> )



Obrázek 2.14: Hysterezní smyčky produktů transformací v atmosféře N<sub>2</sub> při pokojové teplotě.

## 2.2.4 Transformace v atmosféře CO

Termicky indukované transformace v redukční atmosféře CO probíhaly nejspíše ze všech tří studovaných atmosfér. Výsledky, tedy závislosti relativního fázového zastoupení na teplotě jsou uvedeny na obrázku 2.15. Rentgenovské záznamy výsledných vzorků jsou uvedeny na obrázku 2.16, pokojová mössbauerovská spektra na obrázku 2.17. Hyperjemné mössbauerovské parametry odvozené z fitování naměřených spekter jsou uvedeny v tabulce 2.5. Hysterezní smyčky za pokojové teploty jsou ukázány na obrázku 2.18.

Nanočástice vzorku MG\_3 se v atmosféře CO začaly redukovat na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  již za teploty  $225\text{ }^\circ\text{C}$ . Maximálního relativního zastoupení dosáhla fáze  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  v teplotním rozsahu  $275 - 300\text{ }^\circ\text{C}$ , kdy se ve velmi malém množství ( $\approx 5\%$ ) objevil  $\text{FeO}$ . Při teplotě  $> 325\text{ }^\circ\text{C}$  začala redukce až na  $\alpha\text{-Fe}$ . Zároveň se v důsledku interakce redukční atmosféry CO s materiálem začala formovat vzácná fáze karbidu železa  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  (známá pod mineralogickým názvem Haagův karbid), která byla přítomná až do teploty  $725\text{ }^\circ\text{C}$ . Při teplotě  $425\text{ }^\circ\text{C}$  se začala formovat i fáze  $\text{Fe}_3\text{C}$  (mineralogicky známá jako cementit). V teplotním rozsahu  $475 - 675\text{ }^\circ\text{C}$  se s vymizením fáze  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  znovu formoval oxid s nižším oxidačním stavem –  $\text{FeO}$ . Výsledný vzorek MG\_3\_CO se podle XRD skládá z uhlíku a karbidu železa, kdy C má relativní zastoupení  $66\%$  a  $\text{Fe}_3\text{C}$   $34\%$ . Pokojové mössbauerovské spektrum vzorku MG\_3\_CO se sestává ze tří spektrálních komponent. Sextet s hodnotami hyperjemných parametrů  $\delta = (0,19 \pm 0,01)\text{ mm/s}$ ,  $\Delta E_Q = (0,02 \pm 0,01)\text{ mm/s}$  a  $B_{\text{hf}} = (20,7 \pm 0,3)\text{ T}$  přísluší fázi  $\text{Fe}_3\text{C}$  [52]. Druhý sextet s hodnotami hyperjemných parametrů  $\delta = (0,0 \pm 0,01)\text{ mm/s}$ ,  $\Delta E_Q = (0,00 \pm 0,01)\text{ mm/s}$  a  $B_{\text{hf}} = (33,0 \pm 0,3)\text{ T}$  se spektrální plochou  $3\%$  odpovídá přítomnosti malého množství nulamocného železa  $\alpha\text{-Fe}$  [53]. Poslední komponentou je dublet, který svými hodnotami hyperjemných parametrů odpovídá amorfnímu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Vzhledem

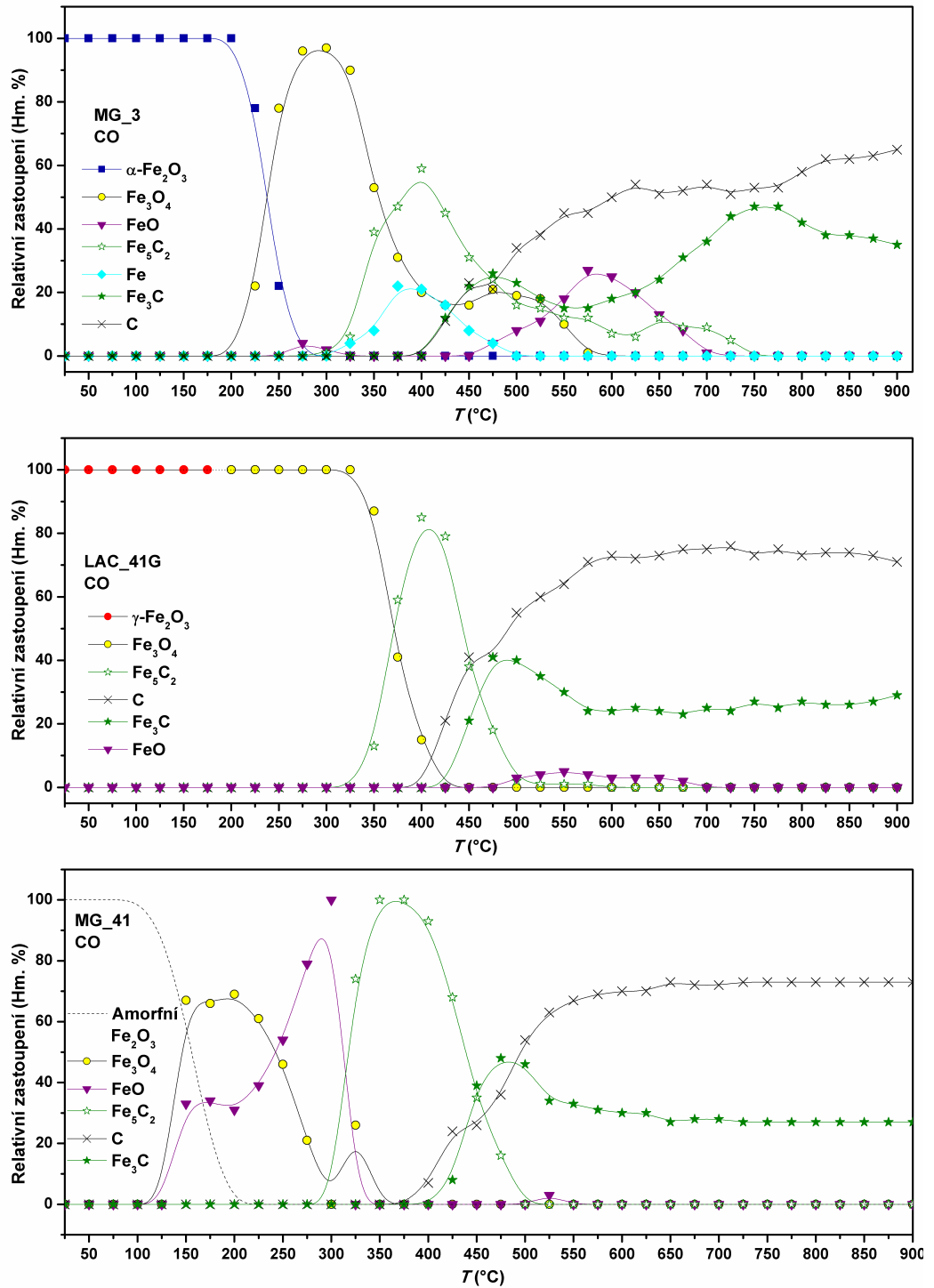
k poměrně velkému zastoupení uhlíku ve vzorku MG\_3\_CO se pravděpodobně nulamocné železo nachází pod detekčním limitem rentgenové práškové difrakce. Hysterezní smyčka vzorku MG\_3\_CO vykazuje saturační magnetizaci  $\approx 49,2 \text{ Am}^2/\text{kg}$ . Vykazuje symetrii v okolí počátku s hodnotami koerzivního pole ( $\approx 31,13 \text{ mT}$ ) a remanentní magnetizace ( $\approx 5,88 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ).

Nanočástice vzorku LAC\_41G se v atmosféře CO nejprve redukovaly na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , za teploty přibližně  $200^\circ\text{C}$ . V teplotním rozsahu  $350 - 475^\circ\text{C}$  se formovala vzácná fáze  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , která při teplotě  $400^\circ\text{C}$  dosáhla maxima svého relativního zastoupení (85 %). Při teplotách  $> 425^\circ\text{C}$  se začalo docházet k deponování uhlíku do struktury grafitu a k nárůstu zastoupení fáze  $\text{Fe}_3\text{C}$  na úkor  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ . Tyto dvě fáze, grafit a cementit s relativním fázovým zastoupením 76 % a 24 % v odpovídajícím pořadí, tvoří i výsledný vzorek LAC\_41G\_CO. V teplotním rozsahu  $500 - 675^\circ\text{C}$  byla ve velmi malém množství ( $< 6\%$ ) přítomna i fáze  $\text{FeO}$ . Pokojové mössbauerovské spektrum vzorku LAC\_41G\_CO se skládá ze dvou spektrálních komponent. Sextet má hodnoty hyperjemných parametrů odpovídající fázi  $\text{Fe}_3\text{C}$  [52]. Dublet svými hodnotami hyperjemných parametrů odpovídá přítomnosti amorfního  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Hysterezní smyčka vzorku LAC\_41G\_CO vykazuje saturační magnetizaci  $\approx 35,5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ . Vykazuje symetrii v okolí počátku s hodnotami koerzivního pole ( $\approx 65,99 \text{ mT}$ ) a remanentní magnetizace ( $\approx 9,53 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ).

Amorfni fáze  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vzorku MG\_41 začala v atmosféře CO krystalizovat na oxidy s nižším valenčním stavem Fe –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{FeO}$ , při teplotě  $150^\circ\text{C}$ . Čárkovaně vyznačená amorfni fáze je na obrázku 2.15 pouze ilustrativně, neboť kvantifikovat relativní fázové zastoupení bylo možné pouze u krystalických struktur. Při teplotě  $300^\circ\text{C}$  byl materiál tvořen pouze fází  $\text{FeO}$  a při vyšší teplotě došlo ke koexistenci fáze  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ . Od teploty  $400^\circ\text{C}$  začalo docházet k deponování uhlíku do grafické struktury při současné tvorbě fáze  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Jediná forma oxidu železa, která byla v rozmezí teplot  $350 - 900^\circ\text{C}$  deteko-

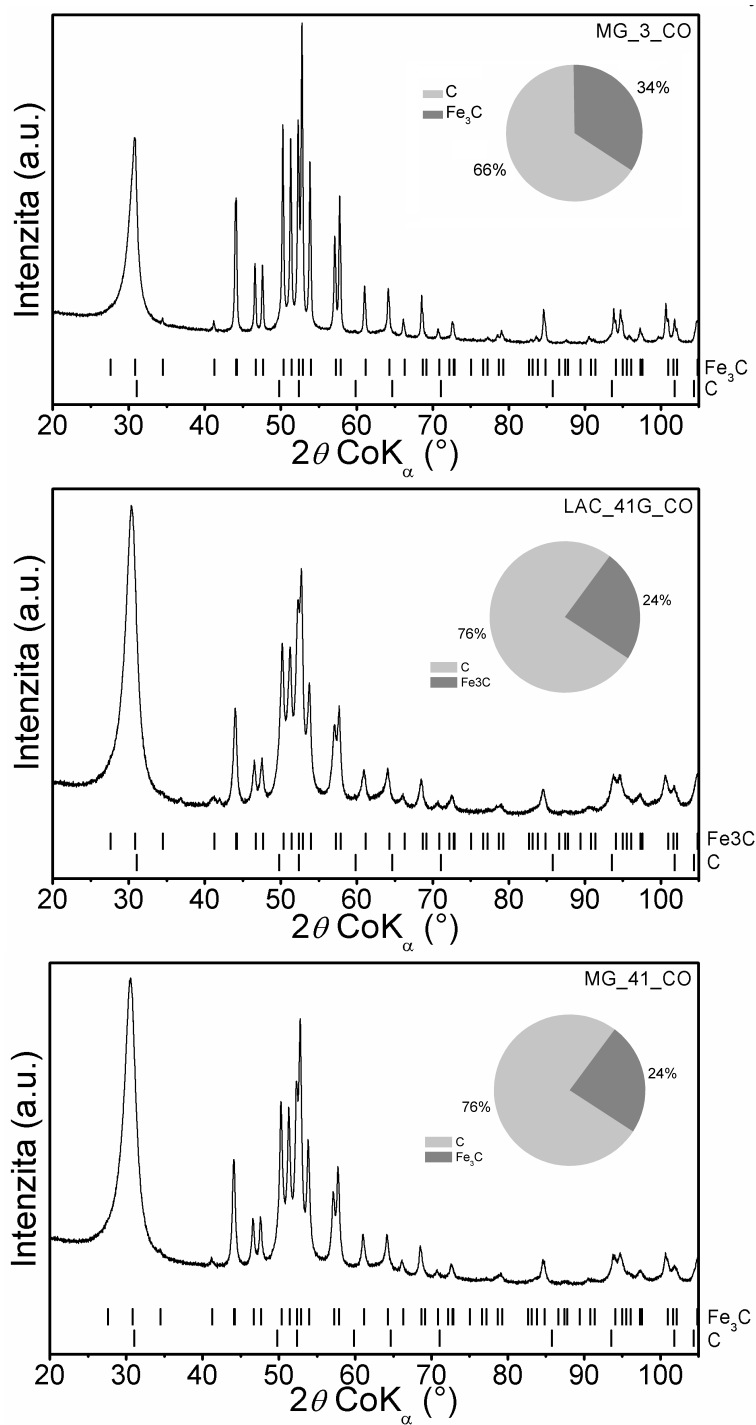
vána, byla za teploty 525 °C fáze FeO. Výsledný vzorek MG\_41\_CO se podle rentgenové práškové difrakce skládá z uhlíku a Fe<sub>3</sub>C s relativním fázovým zastoupením 76 % a 24 % v odpovídajícím pořadí. Pokojové mössbauerovské spektrum tohoto vzorku se skládá ze dvou komponent. Sextet má hodnoty hyperjemných parametrů odpovídající fázi Fe<sub>3</sub>C a dublet přísluší amorfnímu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hysterezní smyčka vzorku LAC\_41G\_CO vykazuje saturační magnetizaci  $\approx 37,17 \text{ Am}^2/\text{kg}$ . Vykazuje symetrii v okolí počátku s hodnotami koercitivního pole ( $\approx 64,59 \text{ mT}$ ) a remanentní magnetizace ( $\approx 11,26 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ).

Během termicky indukovaných transformací v redukční atmosféře CO vykazují všechny tři vzorky přítomnost malého množství fáze FeO při teplotách v rozmezí 500 – 675 °C (v případě amorfní vstupní fáze jen při teplotě 525 °C). Kromě případu vstupního vzorku MG\_3 navíc za daných teplot (ani přímo předcházejících) nejsou podle rentgenové difrakce přítomny žádné další formy oxidů železa. Je poměrně nepravděpodobné, že by docházelo ke zpětné oxidaci karbidů železa. Jedním z možných vysvětlení formování fáze FeO za daných teplot je redukce amorfní formy Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jejíž přítomnost by mezi krystalickými fázemi rentgenová difrakce neprokázala. Amorfní fáze Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, které byly ve výsledných vzorcích identifikovány pomocí Mössbauerovy spektroskopie pravděpodobně pochází z povrchových vrstev nanočástic. Tyto povrchové vrstvičky amorfního Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se však patrně formovaly až ve výsledných vzorcích působením oxidační atmosféry vzduchu.

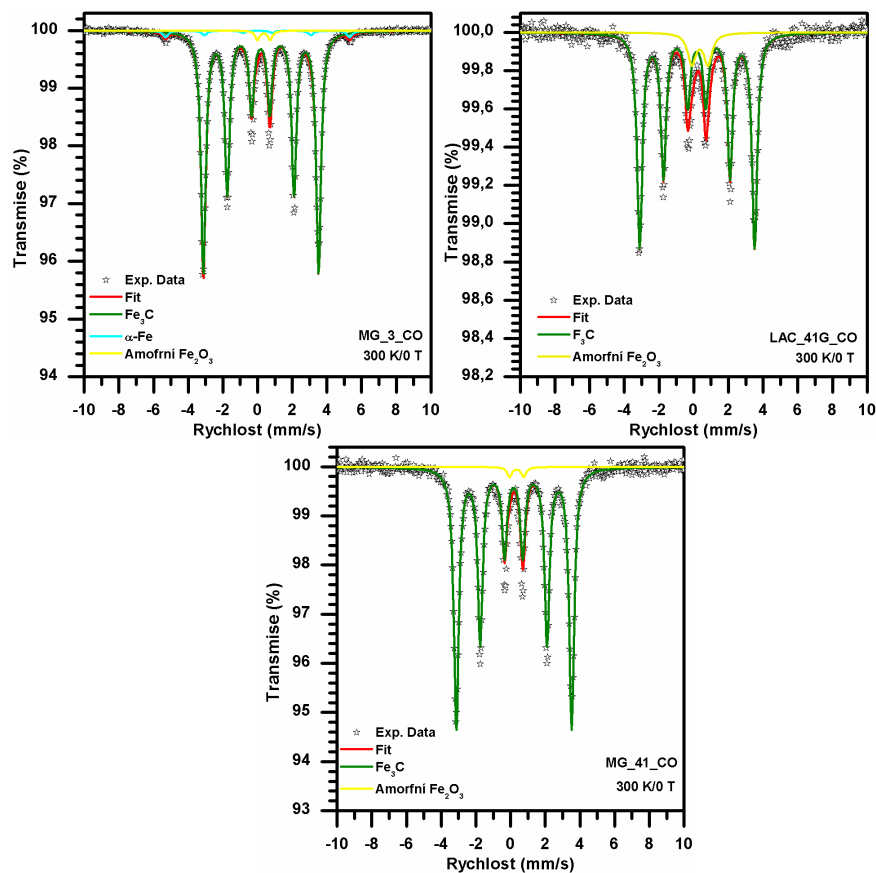


Obrázek 2.15: Teplotní závislost relativního fázového zastoupení během termicky indukovaných transformací prekursorů v atmosféře CO.





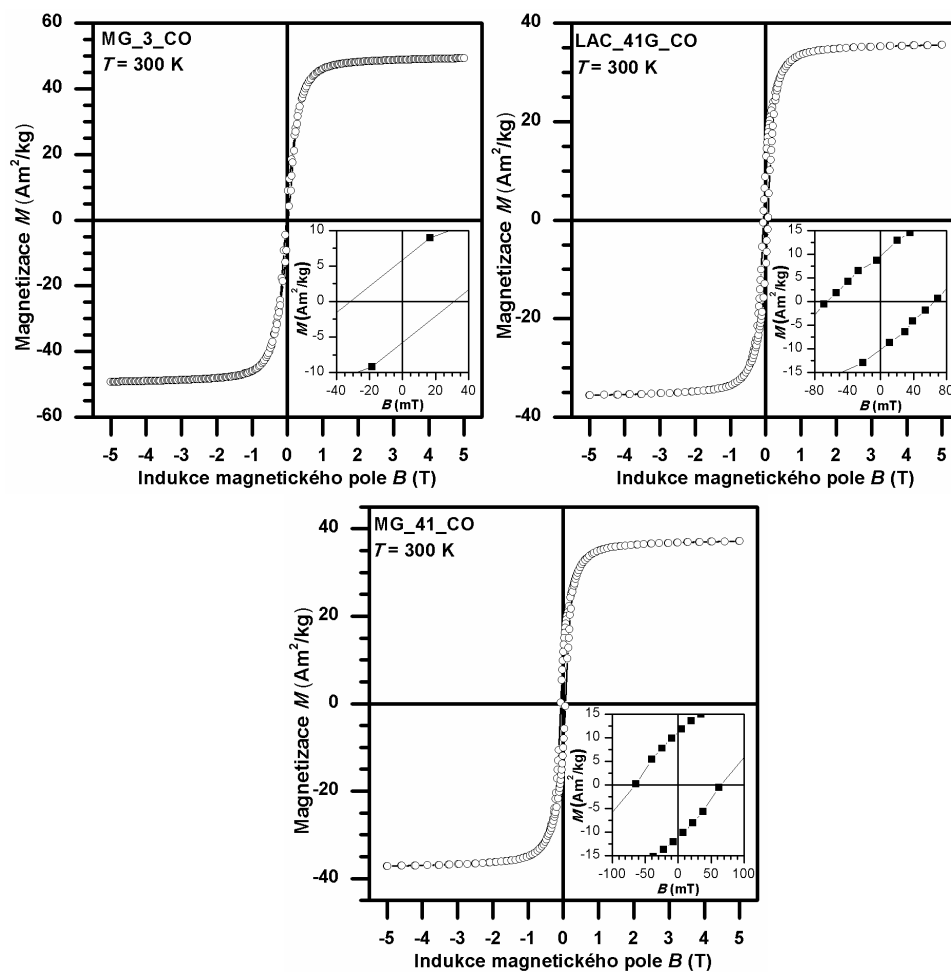
Obrázek 2.16: Rentgenovské záznamy produktů teplotně indukovaných transformací v atmosféře CO.



Obrázek 2.17: Mössbauerovská spektra produktů transformací v atmosféře CO.

Tabulka 2.5: Hodnoty mössbauerovských hyperjemných parametrů produktů transformací v atmosféře CO

Vzorek	T (K)	Komp.	$\delta$ $\pm 0,01$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ (mm/s)	$B_{hf}$ $\pm 0,3$ (T)	RA $\pm 1$ (%)	Přiřazení
MG_3_CO	300	sextet	0,19	0,02	20,7	95	Fe <sub>3</sub> C
		sextet	0,00	0,00	33,0	3	$\alpha$ -Fe
		dublet	0,36	0,73	—	2	amorfní Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
LAC_41G_CO	300	sextet	0,19	0,02	20,6	90	Fe <sub>3</sub> C
		dublet	0,36	0,93	—	10	amorfní Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MG_41_CO	300	sextet	0,19	0,02	20,7	98	Fe <sub>3</sub> C
		dublet	0,35	0,81	—	2	amorfní Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>



Obrázek 2.18: Hysterezní smyčky produktů transformací v atmosféře CO při pokojové teplotě

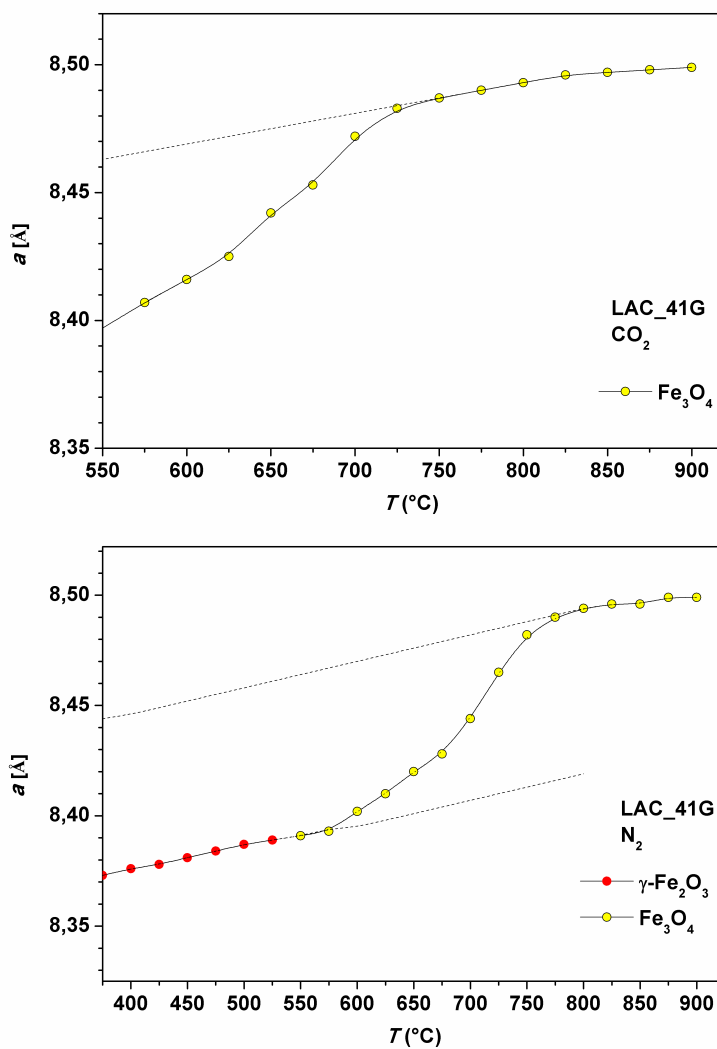
### 2.2.5 Závislost velikosti mřížkových parametrů struktur fází $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\text{Fe}_3\text{O}_4$ na teplotě

Jak již bylo zmíněno, pomocí konvenční rentgenové práškové difrakce lze pouze obtížně rozlišit mezi nanočásticovými systémy fází  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , neboť mají velmi podobnou krystalografickou strukturu (kubickou plošně centrovanou, typu inverzního spinelu). V případě *in situ* rentgenové práškové difrakce (za vysokých teplot) je přesnost rozlišení ještě více omezena.

Hlavním rozdílem mezi oběma fázemi je z hlediska této metody hodnota mřížkového parametru  $a$ . V průběhu vlastního procesu žíhání dochází u materiálů ke dvěma nezávislým jevům. Prvním z nich je, že při rostoucí teplotě dochází k termicky indukované dilataci materiálu projevující se lineárním nárůstem hodnoty mřížkového parametru v závislosti na teplotě. Druhým procesem, ke kterému může docházet za podmínek, které jsou zvolené v této práci, je transformace  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ta je provázena nárůstem hodnoty mřížkového parametru vlivem redukce železitých iontů na železnaté. Závislost mřížkového parametru  $a$  fází s kubickou plošně centrovanou krystalovou strukturou je graficky znázorněna na obrázku 2.19. Jde o výběr z termicky indukovaných transformací vzorku LAC\_41G v inertních atmosférách  $\text{CO}_2$  a  $\text{N}_2$ , kde jsou barevně rozlišené identifikované fáze a čárkovaně jsou zde naznačeny lineární změny mřížkového parametru způsobené teplotní dilatací. V obou ukázaných případech lze pozorovat prudší nárůst hodnoty mřížkového parametru v rozmezí teplot  $575 - 750^\circ\text{C}$ , který lze přisoudit redukčním procesům.

Vzhledem k možnosti ne zcela přesné identifikace teploty přechodu, kdy dochází k redukci  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ , by bylo vhodné ověřit fázové složení za daných teplot pomocí další experimentální metody, například Mössbauerovy spektroskopie. Podrobnější prozkoumání tohoto přechodu v závislosti na ve-

likosti mřížkových parametrů struktur a na teplotě by mohlo vnést větší řád do identifikace zmíněného fázového přechodu.



Obrázek 2.19: Závislost mřížkových parametrů fází s kubickou plošně centrovanou strukturou na teplotě

## Závěr

V rámci teoretické části předkládané diplomové práce byly představeny všechny nehydratované formy oxidů železa a jejich fyzikálně-chemické vlastnosti. Dále byla uvedena problematika polymorfních transformací oxidu železitého za různých podmínek.

Praktická část se pak opírá o studii termicky indukovaných transformací tří forem oxidu železitého ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a amorfní Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) v redukčních/inertních atmosférách (CO, CO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>) pomocí *in situ* rentgenové práškové difrakce v rozsahu teplot 25 – 900 °C. Vstupní a výsledné vzorky byly zkoumány pomocí transmisní elektronové mikroskopie, konvenční rentgenové práškové difrakce, Mössbauerovy spektroskopie a magnetizačních měření.

Bylo zjištěno že v inertní atmosféře CO<sub>2</sub> se všechny použité vzorky zcela transformují na jedinou fázi, kterou je do různé míry nestechiometrický Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Vstupní vzorky se vždy plně transformovaly na Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> již do teploty 800 °C a složení konečných vzorků se nezměnilo ani po vystavení vzdušné atmosféře.

Ve slabě redukční atmosféře N<sub>2</sub> se všechny vzorky transformují na směs fází Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a FeO. V případě vstupní fáze  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vznikla i fáze Fe<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] mající původ pravděpodobně v přítomnosti zbytkových křemičitých iontů ze vstupního materiálu pro přípravu  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vzniklá fáze FeO byla z hlediska rentgenovských měření na základě různých hodnot mřížkových parametrů identifikována ve dvou formách s různou stechiometrií. Z hlediska mössbauerovských měření byla kromě jedné fáze FeO identifikována ještě druhá, se smíšenými

valenčními stavy iontů  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  a odlišnou stechiometrií.

V silně redukční atmosféře CO vznikalo během transformací více mezifází než v obou předchozích případech. Redukce na oxidy s nižším valenčním stavem Fe probíhaly za teplot až o  $300^\circ\text{C}$  nižších. Atmosféra CO navíc interagovala s redukovanými nanočásticemi, a tak docházelo ke vzniku karbidů železa, konkrétně vzácného  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  (tzv. Haagův karbid) a při další redukci  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Hlavními složkami všech výsledných vzorků v této atmosféře byly uhlík a zmíněný karbid  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Pomocí mössbauerovy spektroskopie byly v produktech identifikovány ještě malá množství fáze nulamocného železa  $\alpha\text{-Fe}$  a amorfního  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , který však pravděpodobně vznikl až po kontaktu produktů se vzduchem.

Cíle práce stanovené v úvodní kapitole byly všechny splněny.

Provedený základní výzkum termicky indukovaných transformací oxidu železitého otevírá pomyslné dveře dalšímu a podrobnějšímu studiu těchto transformací. Identifikace jednotlivých (vzácných) mezifází nabízí možnost dalšího studia s ohledem na hledání optimálních podmínek pro jejich stabilizaci a popis jejich fyzikálně-chemických vlastností a ohodnocení jejich aplikačního potenciálu. Hlubší studium fázového složení během konkrétních teplot ve studovaném intervalu  $25 - 900^\circ\text{C}$  by přineslo také lepší porozumění redukčních mechanismů, které se během vysokoteplotních transformací odehrávají a v literatuře dosud nebyly důsledně popsány. Bylo by vhodné i studovat stabilitu použitých redukčních atmosfér pro ověření případných interakcí s redukováným materiálem.

# Conclusion

The three basic iron oxides and their polymorphs were introduced in presented master thesis together with their physicochemical properties. Also problematics of the polymorphous transformations of iron(III) oxide under various conditions was presented.

Practical part of the thesis is based on XRD *in situ* study of thermally induced transformations of three different forms of iron(III) oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and amorphous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in reducing/inert atmospheres (CO, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>). Temperature range of studied transformations was 25 – 900 °C. Transformation precursors and outcomes were characterized by transmission electron microscopy, conventional XRD, Mössbauer spectroscopy and magnetization measurements.

It was found out, that all precursors completely transform to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> of varying degrees of stoichiometry in CO<sub>2</sub> atmosphere. The transformation was complete until 800 °C in all three cases and composition of transformation outcomes did not change even after contact with air.

All precursors transformed into composition of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeO phases in slightly reducing N<sub>2</sub> atmosphere. Fe<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] phase was part of composition of transformed  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and it probably comes from silicate ions present in the material that  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was made of. FeO phase was probably formed in two types with different stoichiometry. This was confirmed by XRD and Mössbauer spectroscopy, that identified one normal FeO phase and other one



as surface layers with mixed valence of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions.

More intermediate products were formed in the CO atmosphere than in two previous atmospheres. Reduction of precursors to iron oxides with lower valence state of Fe was happening at temperatures lower by 300 °C. Carbon monoxide atmosphere also interacted with the reduced material, which led to formation of iron carbides – rare  $\text{Fe}_5\text{C}_5$ , so called Haag carbide, and at higher temperatures  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Main components of transformation outcomes were graphite and cementite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Low amounts of  $\alpha$ -Fe and amorphous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  were identified by Mössbauer spectroscopy. Amorphous iron(III) oxide probably originated after contact of transformation outcomes with air.

All the aims of the thesis were fulfilled.

Presented basic research of thermally induced transformations of iron(III) oxide opens the journey to further and more detailed study of those transformations. Identification of each intermediate phase brings the option of further study with respect to looking for optimal condition for their stabilization, characterization of physicochemical properties and evaluation of their application potential. Deeper understanding of phase composition at concrete temperatures of studied range 25 – 900 °C would bring more light to reduction mechanisms happening during high-temperature transformations and that have not been consistently described in literature yet. It would be also useful to study the stability of atmospheres used for reduction and their possible interactions with reduced material.

# Literatura

- [1] R. Cornell and U. Schwertmann. *The Iron Oxides*. Wiley-VCH Publishers, 2003.
- [2] J. Tucek, L. Machala, S. Ono, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and R. Zboril. Zeta-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - a new stable polymorph in iron(III) oxide family. *Sci. Rep.*, 2015.
- [3] M. Blanchard. Wüstite - a common occurrence in artificial meteor ablation products. *Meteoritics*, 1970.
- [4] mindat.org and the Hudson Institute of Mineralogy. Wüstite: Wüstite mineral information and data, [online] dostupné z: <https://www.mindat.org/min-4316.html>, cit. 5. 4. 2017.
- [5] M. Yin, Z. Chen, B. Deegan, and O'Brien S. Wüstite nanocrystals: Synthesis, structure and superlattice formation. *J. Mater. Res.*, 2007.
- [6] F. Koch and J. Cohen. Defect structure of (Fe<sub>1-x</sub>O). *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.*, 1969.
- [7] M. Gheisari, M. Mozaffari, M. Acet, and J. Amighian. Preparation and investigation of magnetic properties of wüstite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2008.
- [8] R. Hazen and R. Jeanloz. Wüstite (Fe<sub>1-x</sub>O): A review of its defect structure and physical properties. *Rev. Geophys.*, 1984.

- [9] J. Kaslik, J. Filip, V. Sedenkova, J. Tucek, J. Cuda, and R. Zboril. Thermally induced solid-state route toward magnetite nanoparticles with controlled stoichiometry. In *MSMS12*.
- [10] J. Honiig. Analysis of the verwey transition in magnetite. *J. Alloys Compd.*, 1995.
- [11] Z. Zhang and S. Satpathy. Electron-states, magnetism, and the verwey transition in magnetite. *Phys. Rev. B*, 1991.
- [12] E. Callen. Magnetic properties of magnetite. *Phys. Rev.*, 150:367–376, Oct 1966.
- [13] Y. Kolenko, M. Banobre-Lopez, C. Rodriguez-Abreu, E. Carbo-Argibay, A. Sailsman, Y. Pineiro-Redondo, M. Cerqueira, D. Petrovykh, K. Kovnir, O. Lebedov, and J. Rivas. Large-scale synthesis of colloidal  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles exhibiting high efficiency in magnetic hyperthermia. *J. Phys. Chem. C*, 2014.
- [14] A. Teja and P. Koh. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 2009.
- [15] Akira Ito, Masashige Shinkai, Hiroyuki Honda, and Takeshi Kobayashi. Medical application of functionalized magnetic nanoparticles. *J. Biosci. Bioeng.*, 100(1):1 – 11, 2005.
- [16] H Yang, S. Zhang, X. Chen, Z. Zhuang, J. Xu, and X. Wang. Magnetite-containing spherical silica nanoparticles for biocatalysis and bioseparations. *Anal. Chem.*, 2004.
- [17] R. Zboril, M. Mashlan, and D. Petridis. Iron(III) oxides from thermal processes—synthesis, structural and magnetic properties, mossbauer spectroscopy characterization, and applications. *Chem. Mater.*, 2002.
- [18] G. Parkinson. Iron oxide surfaces. *Surf. Sci. Rep.*, 2016.

- [19] T. Raming, A. Winnubst, C. van Kats, and A. Philipse. The synthesis and magnetic properties of nanosized hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 2002.
- [20] F. Morin. Magnetic susceptibility of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  with added titanium. *Phys. Rev.*, 1950.
- [21] J. Havláková. Experimentální ukazatele umožňující rozlišení mezi jednotlivými polymorfy oxidu železitého, bakalářská práce, upol, 2015.
- [22] L. Machala, J. Tucek, and R. Zboril. Polymorphous transformations of nanometric Iron(III) oxide: A review. *Chem. Mater.*, 2011.
- [23] K. Sivula, R. Zboril, F. Le Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych, and M. Gratzel. Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010.
- [24] T. Danno, H. Asaoka, M. Nakanishi, T. Fujii, Y. Ikeda, Y. Kusano, and J. Takada. Formation mechanism of nano-crystalline  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles with bixbyite structure and their magnetic properties. In *ICM09*, 2009.
- [25] C. Lee, W., S. Jung, S., and S. Lee J. Phase transformation of  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hollow nanoparticles. *Mater. Lett.*, 2008.
- [26] O. Malina, J. Tucek, P. Jakubec, J. Kaslik, I. Medrik, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, A. Namai, S. Shkoshi, and R. Zboril. Magnetic ground state of nanosized  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . *RSC Adv.*, 2015.
- [27] J. Tucek and R. Zboril. Maghemite nanoparticles by view of mossbauer spectroscopy. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2006.
- [28] J. Tucek, R. Zboril, A. Namai, and S. Ohkoshi.  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling. *Chem. Mater.*, 2010.

- [29] A. van Diepen and T. Popma. Mössbauer effect and magnetic properties of an amorphous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . *J. Phys. Colloq.*, 1976.
- [30] L. Machala, R. Zboril, and A. Gedanken. Amorphous Iron(III) oxide - a review. *J. Phys. Chem. B*, 2007.
- [31] R. Zboril, L. Machala, M. Mashlan, J. Tucek, R. Muller, and O. Schneewies. Magnetism of amorphous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanopowders synthesized by solid-state reactions. In *SCM04*.
- [32] M. Krizek, J. Pechousek, J. Tucek, K. Safarova, I. Medrik, and L. Machala. Iron oxide nanoparticle powders with high surface area. In *MSMS12*.
- [33] Y. Chen. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite and maghemite. *J. Alloys Compd.*, 2013.
- [34] M. Gich, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, C. Bonafos, and E. Snoeck. Stabilization of metastable phases in spatially restricted fields: the case of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  polymorphs. *Farad. Discuss.*, 2007.
- [35] N. Phu, D. Ngo, L. Hoang, N. Luong, N. Chau, and N. Hai. Crystallization process and magnetic properties of amorphous iron oxide nanoparticles. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011.
- [36] A. Pineau, N. Kanari, and I. Gaballah. Kinetics of reduction of iron oxides by  $\text{H}_2$  - part i: Low temperature reduction of hematite. *Termochim. Acta*, 2006.
- [37] D. Wagner, O. Devisme, F. Patisson, and D. Ablitzer. A laboratory study of the reduction of iron oxides by hydrogen. In *TMS06*.
- [38] M. Su, H. Zhao, X. Tian, P. Zhang, B. Du, and Z. Liu. Intrinsic reduction kinetics investigation on a hematite oxygen carrier by co in chemical looping combustion. *Energy Fuels*, 2017.

- [39] T. Mattison, A. Lyngfell, and P. Cho. The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane with inherent separation of CO<sub>2</sub>. *Fuel*, 2001.
- [40] W. Jozwiak, E. Kaczmarek, T. Maniecki, W. Ignaczak, and W. Maniukiewicz. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2007.
- [41] L. Varanda, M. Jafelicci, P. Tartaj, K. O Grandy, T. Gonzalez-Carreno, M. Morales, T. Munoz, and C. Serna. Structural and magnetic transformation of monodispersed iron oxide particles in a reducing atmosphere. *J. Appl. Phys.*, 2002.
- [42] X. Liu, M. Zheng, Y. Lv, J. Fang, C. Sow, H. Fan, and J. Ding. Large-scale synthesis of high-content fe nanotubes/nanorings with high magnetization by H<sub>2</sub> reduction process. *Mater. Res. Bull.*, 2013.
- [43] P. Pourghahramani and E. Forssberg. Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate. *Int. J. Miner. Process.*, 2007.
- [44] K. Mondal, H. Lorethova, E. Hippo, T. Wiltowski, and S. Lalvani. Reduction of iron oxide in carbon monoxide atmosphere – reaction controlled kinetics. *Fuel Process. Technol.*, 2004.
- [45] M. Sorescu and T. Xu. Particle size effects on the thermal behavior of hematite. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012.
- [46] R. Sun, H. Zhang, J. Yao, D. Yang, Y. Mai, and Z. Yu. In situ reduction of iron oxide with graphene for convenient synthesis of various graphene hybrids. *Carbon*, 2016.
- [47] I. Dirba, C. Schwobel, L. Diop, M. Duerrschabel, L. Molina-Luna, K. Hofmann, P. Komissinskiy, H. Kleebe, and O. Gutfleisch. Synthesis, morphology, thermal stability and magnetic properties of  $\alpha$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> nanoparticles obtained

- by hydrogen reduction of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and subsequent nitrogenation. *Acta Mater.*, 2017.
- [48] O. Malina, J. Kaslik, J. Tucek, J. Cuda, I. Medrik, and R. Zboril. Thermally-induced solid state transformation of beta-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in various atmospheres. In *MSMS14*.
- [49] O. Schneewiess, R. Zboril, B. David, M. Hermanek, and M. Mashlan. Solid-state synthesis of  $\alpha$ -Fe and iron carbide nanoparticles by thermal treatment of amorphous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Hyperfine Interact.*, 2009.
- [50] G. Goncalves, M. Schettino, M. Morigaki, E. Nunes, A. Cunha, F. Emmerich, E. Passamani, E. Baggio, Saitovitch, and J. Freitas. Synthesis of nanostructured iron oxides dispersed in carbon materials and in situ xrd study of the changes caused by thermal treatment. *J. Nanopart. Res.*, 2015.
- [51] J. Tucek, P. Tucek, J. Cuda, J. Filip, J. Pechousek, L. Machala, and R. Zboril. Iron(III) oxide polymorphs and their manifestations in in-field <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra. In *MSMS12*.
- [52] A. Scrimshire, A. Lobera, R. Kultyshev, P. Ellis, S. Forder, and P. Bingham. Variable temperature <sup>57</sup>Fe-mössbauer spectroscopy study of nanoparticle iron carbides. *Croat. Chem. Acta*, 2015.
- [53] P. Slovak, O. Malina, J. Kaslik, O. Tomanec, J. Tucek, M. Petr, J. Filip, G. Zoppellaro, and R. Zboril. Zero-valent iron nanoparticles with unique spherical 3d architectures encode superior efficiency in copper entrapment. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016.

## Seznam použitých symbolů a zkratek

$\text{\AA}$	hodnota délky rovna $10^{-10}$ m
$B$	fyzikální veličina, magnetická indukce
$B_{\text{hf}}$	magnetické hyperjemné pole
$G$	termodynamická stavová veličina, Gibbsova volná energie
$M$	fyzikální veličina, magnetizace
mCi	jednotka radioaktivity
T	jednotka magnetické indukce, Tesla
$\Delta E_Q$	kvadrupólové štěpení
$\delta$	izomerní posun
$\mu$	termodynamická stavová veličina, chemický potenciál
$\sigma$	fyzikální veličina, povrchová energie
PPMS	physical properties measurement system
RA	spektrální plocha
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
XRD	rentgenová prášková difrakce