

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky



**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Optimalizace procesu mikrovlnné syntézy  
magnetických nanočástic**

Autor:	Bc. Martin Ochmann
Vedoucí práce:	Doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.
Studijní obor:	Nanotechnologie
Forma studia:	Prezenční
Rok:	2017

# Bibliografická identifikace

<b>Jméno a příjmení autora</b>	Bc. Martin Ochmann
<b>Název práce</b>	Optimalizace procesu mikrovlnné syntézy magnetických nanočástic
<b>Typ práce</b>	Diplomová
<b>Pracoviště</b>	Katedra experimentální fyziky
<b>Vedoucí práce</b>	Doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.
<b>Konzultantka práce</b>	Mgr. Kristýna Pospíšková, Ph.D.
<b>Rok obhajoby práce</b>	2017
<b>Počet stran</b>	51
<b>Počet příloh</b>	2
<b>Jazyk</b>	Český
<b>Abstrakt</b>	Tato práce si klade za cíl popsat způsob docílení jednofázového systému, tvořeného magnetickými nanočásticemi na bázi oxidů železa (magnetit a ferity). Tento systém je připravován pomocí mikrovlnného záhřevu roztoku síranu železnatého v oxidujícím a alkalickém prostředí. Studován je způsob ovlivnění výtěžnosti, stechiometrie a velikostní distribuce nanočástic. V práci je popsán způsob pasivace pomocí polymeru PEG4000. Byla snaha modifikovat postup pro přípravu feritu hořečnatého, výsledek je negativní. K experimentálním hodnotám jsou zvolené modely pro jejich teoretický popis. Připravené nanočástice byly studovány pomocí rtg práškové difrakce, Mössbauerovy spektroskopie, transmisní elektronové mikroskopie, termogravimetrie, infračervené spektroskopie a elektrochemie.
<b>Klíčová slova</b>	Magnetické nanočástice, oxidy železa, ferity, Mössbauerova spektroskopie, mikrovlnná syntéza, velikostní distribuce, obalení polymerem

# Bibliographical identification

<b>Author's first name and surname</b>	Bc. Martin Ochmann
<b>Title</b>	Process optimization of microwave synthesis of magnetic nanoparticles
<b>Type of thesis</b>	Master
<b>Department</b>	Department of Experimental Physics
<b>Supervisor</b>	Doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.
<b>Consultant</b>	Mgr. Kristýna Pospíšková, Ph.D.
<b>Year of presentation</b>	2017
<b>Number of pages</b>	51
<b>Number of appendices</b>	2
<b>Language</b>	Czech
<b>Abstract</b>	This theses is aimed to reach a single phase system of magnetic iron oxide based nanoparticles (magnetite and ferrites). The nanoparticles were prepared by microwave irradiation of aqueous solution of ferrous sulfate in alkaline conditions with presence of oxygen. The influence of synthetic parameters on yield of reaction, the stoichiometry and the size distribution of prepared nanoparticles were studied. Preparation of PEG4000 coated nanoparticles were examined. Magnesium ferrite synthetic procedure wasn't succesfull. The experiments were supported by computation models. X-ray powder diffraction, Mössbauer spectroscopy and infrared spectroscopy were used for the phase analyses. Transmission electron microscopy were used to determine size and shape of nanoparticles. Electrochemistry and thermogravimetry were also applied.
<b>Keywords</b>	Magnetic nanoparticles, iron oxides, Mössbauer spectroscopy, microwave synthesis, size distribution, polymer coating

## Prohlášení

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

V Olomouci dne 14. května 2017

.....  
Podpis

## Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat všem zaměstnancům RCPTM, kteří se podíleli na charakterizaci připravených vzorků a konzultaci výsledků. Především chci poděkovat Josefu Kašíkovi za trpělivost při měření a pomoci se zpracováváním dat, dále pak Ondřeji Malinovi a Janě Stráské za charakterizaci vzorků. Díky patří i vedoucímu Liboru Machalovy a Kristýně Pospíškové, bez kterých by tato práce nemohla vzniknout.

Poděkovat bych chtěl projektu IGA\_PrF\_2016\_021, díky kterému byla tato práce vypracována s tímto rozsahem.

# Obsah

Úvod	8
<b>1 Teoretická část</b>	<b>9</b>
1.1 Kinetická (rychlostní) rovnice	9
1.2 Statistické rozdělení velikosti částic	11
1.3 Nestechiometrický magnetit a ferity	12
1.4 Pasivace nanočástic pomocí polymeru	15
1.5 Molekulové vibrace	15
<b>2 Experimentální část</b>	<b>17</b>
2.1 Mikrovlnná syntéza magnetických nanočástic	17
2.2 Příprava vzorků před jejich charakterizací	18
2.3 Použité přístroje a chemikálie	19
<b>3 Výsledky a diskuze</b>	<b>22</b>
3.1 Charakterizace prekurzoru	22
3.1.1 Presentování dat	22
3.1.2 Diskuze	23
3.2 Recyklace nehomogenního prekurzoru	24
3.2.1 Presentování dat	24
3.2.2 Diskuze	24
3.3 Velikostní distribuce	25
3.3.1 Presentování dat	25
3.3.2 Diskuze	28
3.4 Výtěžnost syntézy	28
3.4.1 Presentování dat	28
3.4.2 Diskuze	29
3.5 Stechiometrie konečného produktu	29
3.5.1 Presentování dat	29
3.5.2 Diskuze	32
3.6 Měření šířky zakázaného pásu	33
3.6.1 Presentování dat	33
3.6.2 Diskuze	34

3.7	Pasivace pomocí PEG4000 . . . . .	35
3.7.1	Prezentování dat . . . . .	35
3.7.2	Diskuze . . . . .	38
3.8	Příprava feritu hořečnatého . . . . .	38
3.8.1	Prezentování dat . . . . .	38
3.8.2	Diskuze . . . . .	38
	<b>Závěr</b>	<b>39</b>
	<b>Conclusion</b>	<b>40</b>
	<b>Seznam použitých zdrojů</b>	<b>40</b>
	<b>Seznam použitých symbolů a zkratk</b>	<b>43</b>
	<b>Příloha 1 — Statický magnetický separátor</b>	<b>44</b>
	<b>Příloha 2 — Vlastnosti log–normální rozdělení</b>	<b>45</b>
	<b>Příloha 3 — Mössbauerovská spektra vzorků magnetických nanočástic nad rámec spekter prezentovaných v textu</b>	<b>46</b>
	<b>Příloha 4 — Testování simulace chemické reakce na konduktometrické titraci</b>	<b>51</b>

# Úvod

Tato práce je pokračováním bakalářské práce autora s názvem „Mikrovlnná syntéza magnetických nanočástic oxidů železa“. Úkolem této práce bylo zjistit, jak vznikají magnetické formy oxidů železa a popsat vliv syntetických parametrů na přítomnost meziproductů. Pokračování si klade za cíl připravit cíleně jednofázové vzorky nanočástic. Výchozí látkou pro přípravu nanočástic oxidů železa jsou železnaté ionty v zásaditém a oxidujícím prostředí. Celý proces je urychlen mikrovlnným záhřevem. V této oblasti chybí komplexní popis celého procesu transformace. Články impaktovaných časopisů obsahují omezené množství informací a jsou většinou úzce zaměřené. V této práci jsou vybrané poznatky z těchto časopisů konfrontovány s výsledky, kterých bylo docíleno na základě experimentů. Experimentální data jsou doplněna o teoretické a numerické modely. Tento proces přípravy magnetických nanočástic oxidů železa je důležitý, protože oxidy železa jsou komoditou pro současné způsoby cílené dopravy léčiv nebo jako kontrastní činidlo. Případně jsou slibnou látkou ferity pro přímé štěpení vody. Výhodou mikrovlnné syntézy v oxidujícím prostředí je rychlost a materiálová nenáročnost přípravy. Tyto dva důvody řadí celý proces mezi ideální kandidáty pro přenesení do větších měřítek příprav, včetně již vybudované teorie.

Teoretický popis a snaha zjistit co nejvíce informací o produktech syntéz plyne z důležitosti detailního zvládnutí celého procesu přípravy (včetně popisu nežádoucích jevů), což vede následně k vhodnému uplatnění a doladění vlastností připravených nanočástic. Pro teoretický popis bylo využito rovnic statistické fyziky otevřených systémů a to konkrétně kinetické (rychlostní) rovnice. Z hlediska eliminace nežádoucích jevů jsou v této práci prezentovány i úskalí celé přípravy. Největším problémem celého procesu je potom přítomnost meziproductů, případně nežádoucí tvar a parametry distribuce velikosti nanočástic.

Oxidy železa jsou biokompatibilní, ale zároveň je potřeba pro použití v biosystémech tyto nanočástice obalit polymerem, protože se zabrání agregaci alepší se jejich stabilita. Tento proces vede k syntéze stabilních nanočástic a to i ve vodném prostředí. Podle předchozí práce bylo zjištěno, že nanočástice oxidů železa ve vodném prostředí s časem degradují. Další možnou modifikací je příprava feritů, což jsou látky odvozené od magnetitu, a to nahrazením dvojmocných iontů jiným dvojmocným kovovým iontem. Některé ferity mají podobnou šířku zakázaného pásu a i částečně posunuté redoxní potenciály [1]. Díky těmto vlastnostem by mohly docílit uplatnění v oblastech, kde magnetit není tak jednoduché aplikovat, např. přímé štěpení vody.

Pro studium fázového složení magnetických nanočástic na bázi oxidů železa byly s výhodou využity RTG prášková difrakce a Mössbauerova spektroskopie. Pro určení velikosti a tvaru připravených nanočástic byla použita transmisní elektronová mikroskopie. Pro určení přítomnosti polymeru bylo využito infračervené spektroskopie a termogravimetrie. Nakonec pro měření šířky zakázaného pásu byla využita elektrochemická metoda a optické měření na průchod ve viditelné a blízké IČ oblasti.



# 1 Teoretická část

## 1.1 Kinetická (rychlostní) rovnice

Příprava nanočástic je procesem chemickým. Chemické interakce jsou potom v klasickém přiblížení popisovány pomocí srážky interagujících látek. Tento proces je možné popsat tzv. „kinetickou rovnicí“. Ze statistické fyziky pro rovnost chemických potenciálů jednotlivých koexistujících fází platí následující rovnice

$$\frac{dc_j}{dt} = k_j \prod_{i=1}^s c_i, \quad (1)$$

kde  $c$  je koncentrace jednotlivých složek účastnících se interakce,  $k_j$  je rychlostní konstanta  $j$ -té složky a  $s$  je tzv. řád transformace, tedy počet látek ve vzájemné interakci. Pro  $s = 1$  dostáváme případ, který popisuje rozpad, a to i radioaktivní. V případě  $s = 2$  je kinetická rovnice diferenciální rovnicí popisující především chemickou transformaci dvou složek, ale lze tak popsat i interakci pevné látky s optickým polem, viz Lambert–Beerův zákon. Tato rovnice je mimo jiné využita i v článku [2] pro modelování srážek částic. Pro interakce podle kinetické rovnice je nejpravděpodobnější reakce druhého řádu a každý proces je možné popsat jako transformaci složenou z transformací druhého řádu, a to i na úkor zavedení metastabilních meziproductů. Transformace třetího řádu ( $s = 3$ ) je málo pravděpodobná z důvodu nutnosti tří atomů (molekul) být v dostatečné blízkosti a se správnou konfigurací, proto velké množství reakcí je lepší popsat právě pomocí existence nestabilních meziproductů. Transformace je obecně popsána soustavou nelineárních diferenciálních rovnic doplněnou o počáteční podmínky a zákon zachování energie.

Teď si popíšeme speciální případ transformace železnatých iontů a hydroxylových iontů na hydroxid železnatý. Tuto transformaci je možné napsat následující chemickou rovnicí



Pro zjednodušení se zavede následující označení a rovnice nabude tvaru



Ze zákona zachování hmoty plyne

$$\begin{aligned} \text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} &\Rightarrow m_{\text{A}0} + m_{\text{B}0} = m_{\text{A}} + m_{\text{B}} + m_{\text{C}} \\ \Rightarrow n_{\text{A}0}M_{\text{A}} + n_{\text{B}0}M_{\text{B}} &= n_{\text{A}}M_{\text{A}} + n_{\text{B}}M_{\text{B}} + n_{\text{C}}(M_{\text{A}} + M_{\text{B}}) \\ &\Rightarrow M_{\text{A}} : n_{\text{A}0} = n_{\text{A}} + n_{\text{C}} \\ &\Rightarrow M_{\text{B}} : n_{\text{B}0} = n_{\text{B}} + n_{\text{C}} \end{aligned} \quad (4)$$

Pro reakci podle rovnice 2 neexistuje analytické řešení, příslušející soustavy nelineárních diferenciálních rovnic, přejde se k řešení numerickému, konkrétně metodou iterace řešení jednotlivých transformací. Pro tento případ jsou formulovány celkově tři diferenciální rovnice.

První transformace je popsána rovnicí v následujícím tvaru, včetně řešení pomocí metody parciálních zlomků

$$\begin{aligned}
n_{A0} &= n_A + n_C, n_{B0} = n_B + n_C \\
\frac{dn_A}{dt} &= \begin{cases} \frac{-k_1}{V} n_A n_B, & n_{A0} \neq n_{B0} \\ \frac{-k_1}{V} n_A^2, & n_{A0} = n_{B0} \end{cases} \\
\Rightarrow \begin{cases} \int_{n_{A0}}^{n_A} \frac{dn_A}{n_A(n_A + n_{B0} - n_{A0})} = \frac{k_1}{V} \tau, & n_{A0} \neq n_{B0} \\ \int_{n_{A0}}^{n_A} \frac{dn_A}{n_A^2} = \frac{k_1}{V} \tau, & n_{A0} = n_{B0} \end{cases} & \quad (5) \\
\Rightarrow n_A = \begin{cases} \frac{n_{A0} (n_{B0} - n_{A0}) \exp(k_1 \tau (n_{A0} - n_{B0}) V^{-1})}{n_{B0} - n_{A0} \exp(k_1 \tau (n_{A0} - n_{B0}) V^{-1})}, & n_{A0} \neq n_{B0} \\ \frac{n_{A0} V}{V + k_1 \tau n_{A0}}, & n_{A0} = n_{B0}. \end{cases}
\end{aligned}$$

Molární množství zavedená v řešení každé rovnice jsou pomocná a jsou platná pouze pro danou interakci. Druhé řešení je zavedeno z toho důvodu, že při metodě parciálních zlomků je pro případ  $n_{A0} = n_{B0}$  děleno nulou.

Řešení druhé transformace je ve skutečnosti stejné jako u radioaktivního rozpadu, jedná se tedy o samovolné rozložení na produkty díky nestabilní povaze sloučeniny

$$\frac{dn_C}{dt} = -k_2 n_C \Rightarrow n_C = n_{C0} \exp(-k_2 \tau) \quad (6)$$

Třetí rovnice je analogická k rovnici první

$$n_B = \begin{cases} \frac{n_{B0} (n_{C0} - n_{B0}) \exp(k_1 \tau (n_{B0} - n_{C0}) V^{-1})}{n_{C0} - n_{B0} \exp(k_1 \tau (n_{B0} - n_{C0}) V^{-1})}, & n_{B0} \neq n_{C0} \\ \frac{n_{B0} V}{V + k_1 \tau n_{B0}}, & n_{B0} = n_{C0}. \end{cases} \quad (7)$$

Řešení je získáno iterací následující soustavy rovnic

$$\begin{aligned}
X1 &= n_A - n_{A0}, X2 = n_C - n_{C0}, X3 = n_B - n_{B0} \\
n_{A,f} &= n_{A0,f} - X1 + X2 \\
n_{B,f} &= n_{B0,f} - X1 + X2 - X3 \\
n_{C,f} &= n_{C0,f} + X1 - X2 - X3 \\
n_{D,f} &= n_{D0,f} + X3,
\end{aligned} \quad (8)$$

kde index f je označení pro látku zahrnující všechny transformace. Bez tohoto indexu je látkové množství platné pouze pro danou transformaci. Pro iteraci je volen časový okamžik  $\tau$ , tak aby  $X_1$ ,  $X_2$  a  $X_3$  byly co nejmenší.

Pro vyjádření rychlostní konstanty pomocí parametrů interakcí byla využita Eyringova rovnice

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right), \quad (9)$$

kde  $k_B$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je termodynamická teplota,  $\Delta G$  je změna Gibbsovy aktivační energie a  $R$  je plynová konstanta. Díky této rovnici se data interpolují pouze pomocí změny volné energie za předpokladu znalosti počtu molů reaktantů na začátku. Interakce vedoucí na stabilní látku mají zápornou změnu energie a pokud je změna Gibbsovy aktivační energie kladnou, tak je upřednostňována zpětná transformace. Navíc zpětná transformace má opačné znaménko změny Gibbsovy aktivační energie v porovnání s interakcí přímou. To nám umožňuje pro interakci složenou ze tří rovnic, interpolovat pouze pomocí dvou rychlostních konstant. Rychlostní konstantu je možné popsat i pomocí rovnice Arrheniovy, ta má tu nevýhodu, že obsahuje dva nezávislé parametry, a proto byla do modelu zahrnuta rovnice Eyringova. Eyringova rovnice se liší od Arrheniovy tak, že člen  $k_B T/h$  je u Arrheniovy rovnice neznámým parametrem. Exponenciální faktory jsou pro obě rovnice shodné.

Model nepokračuje dále, protože jeho platnost je omezena na homogenní interakce, tedy interakce složek stejného skupenství. Pro případ oxidů železa je další krok transformace v pevné fázi. Reakce v pevné fázi zahrnují především makrokinetické jevy, kterými jsou vnější a vnitřní (v pórech) difuze, sorpce a desorpce. Pro zjednodušení se používá pravidlo řídicího (limitujícího) děje. Při tomto přiblížení je nejpomalejší interakce dějem řídicím a ostatní interakce se za stejný časový okamžik dostanou do rovnováhy za daných podmínek. Poté, co nejpomalejší děj opět naruší rovnováhu, tak jsou rychlejší děje schopné na tuto porušenou rovnováhu dostatečně rychle zareagovat, a to obnovením rovnováhy.

## 1.2 Statistické rozdělení velikosti částic

Vhodné statistické rozdělení velikosti částic je např. logaritmicko–normální rozdělení. Toto statistické rozdělení je dáno následujícím matematickým předpisem

$$N(d) = \frac{\exp\left(-\frac{(\ln d - x_0)^2}{2\sigma^2}\right)}{d\sqrt{2\pi}\sigma}, \quad d > 0, \quad (10)$$

kde  $x_0$  a  $\sigma$  jsou parametry rozdělení a  $d$  je velikost částic. Toto rozdělení odpovídá spontánnímu formování nanočástic, zároveň je respektována nemožnost existence nulových a záporných hodnot velikosti a navíc je nenulová pravděpodobnost vzniku mnohem větších částic než je nejpravděpodobnější hodnota. K tvorbě mnohem větších částic, než je nejpravděpodobnější, dochází v důsledku aglomerace a formování srůstem několika různých krystalizačních zárodků.

Vztah střední hodnoty rozdělení  $\langle x \rangle$ , čili tzv. „prvního momentu“ a parametrů rozdělení je následující včetně momentu druhého, tedy  $\langle x^2 \rangle$ .

$$\ln \langle x \rangle = x_0 + \frac{\sigma^2}{2}, \quad \ln^2 \langle x \rangle = 2x_0 + 2\sigma^2. \quad (11)$$

Velikostní distribuce ovlivněnou více procesy je možné popsat pomocí následující 5-ti parametrové rovnice

$$N(d) = N \left( A \frac{\exp\left(-\frac{(\ln d - x_1)^2}{2\sigma_1^2}\right)}{d\sqrt{2\pi}\sigma_1} + (1 - A) \frac{\exp\left(-\frac{(\ln d - x_2)^2}{2\sigma_2^2}\right)}{d\sqrt{2\pi}\sigma_2} \right), \quad (12)$$

kde  $N$  je celkový počet částic a  $A$  je relativní zastoupení dané velikostní frakce. Díky prvnímu a druhému momentu nového rozdělení je možné eliminovat proměnné o dvě a to pomocí následujících rovnic

$$\begin{aligned} \langle \ln(x) \rangle &= Ax_1 + (1 - A)x_2, \quad \langle \ln^2(x) \rangle = A(x_1^2 + \sigma_1^2) + (1 - A)(x_2^2 + \sigma_2^2) \\ \Rightarrow x_2 &= \frac{\langle \ln(x) \rangle - Ax_1}{1 - A}, \quad \sigma_2^2 = \frac{\langle \ln^2(x) \rangle - A(x_1^2 + \sigma_1^2)}{1 - A} - x_2^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Eliminace proměnných je nutná, protože náročnost výpočtu metodou nejmenších čtverců je dána variacemi z důvodu nutnosti projít všechny kombinace hodnot. Následující rovnice ukazuje jak moc je důležité zmenšit počet nezávislých proměnných

$$\frac{V(n, 5)}{V(n, 3)} = \frac{\frac{n!}{(n-5)!}}{\frac{n!}{(n-3)!}} = \frac{(n-3)!}{(n-5)!} = n^2 - 7n + 12, \quad (14)$$

kde  $n$  je počet hodnot, kterých může konstanta nabývat. Počet hodnot ovlivňuje přesnost parametru rozdělení. Pro 100 hodnot je potom 9312-krát méně výpočtů.

Posledním způsobem zlepšení poměru přesnost výpočtu a výpočetní náročnost je metoda váženého průměru. Jedná se způsob výpočtu nejpravděpodobnějších hodnot parametrů rozdělení na základě vážení shodou interpolace s experimentálními daty. Výsledek na rozdíl od metody nejmenších čtverců je odolný vůči šumu, protože je vybrán takový parametr, ke kterému konverguje nejvíce řešení. Zároveň je možné se dopočítat k hodnotě, která nutně není součástí „testovaných“ hodnot v metodě nejmenších čtverců. Daní je horší shoda interpolace oproti metodě nejmenších čtverců o cca 5%. Hodnoty parametrů jsou dopočítány na základě následující rovnice

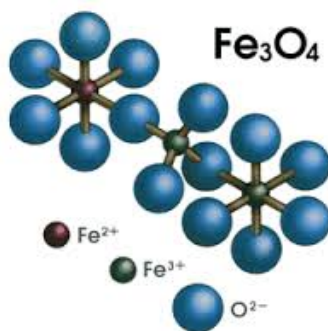
$$\bar{a} = \frac{\sum_{i=0}^n a_i \exp\left(-\frac{\chi^2}{2}\right)}{\sum_{i=0}^n \exp\left(-\frac{\chi^2}{2}\right)}, \quad (15)$$

kde  $\bar{a}$  je hledaná „ideální“ hodnota parametru,  $a_i$  jsou hodnoty parametrů z metody nejmenších čtverců a  $\chi^2$  je kvadrát shody interpolace a experimentálních dat.

## 1.3 Nestechiometrický magnetit a ferity

### Nstechiometrický magnetit

Magnetit je mineralogické označení pro oxid železnato-železitý. Nestechiometrický magnetit má různý poměr iontů  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  v oktaedricky koordinovaných pozicích, viz obr. 1. Stechiometrický magnetit obsahuje v oktaedrické pozici stejný počet iontů  $\text{Fe}^{2+}$  a iontů  $\text{Fe}^{3+}$  a v tetraedrické pozici obsahuje pouze ionty  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Obrázek 1:** Krystalová struktura magnetitu. Převzato z [3].

Obecně oxid železnato–železitý krystalizuje v kubické symetrii tzv. „inverzního spinelu“. Spinel je potom krystal, který má v tetraedrických pozicích ionty kovu  $Me^{2+}$  a v oktaedrických pozicích pouze ionty  $Me^{3+}$ . Nestechiometrický magnetit je možné zapsat následujícím vzorcem, který je uveden podle základní chemické jednotky



kde T je tetraedrická pozice, O je oktaedrická pozice, o je vakance a  $\xi$  je stechiometrický koeficient. Tento vzorec zachovává počet částic v krystalu (vakance je virtuální částice) a náboj. Tato rovnice a rovnice pro vyjádření stechiometrie syntetického magnetitu pomocí Mössbauerovy spektroskopie jsou převzaty z [4]. Koeficient  $\xi$  a míra stechiometrie  $X$  jsou definovány podle následující rovnice

$$X = \frac{N(Fe(II))}{N(Fe(III))} = \frac{\alpha N(O-Fe(II, III))}{(1 - \alpha)N(O-Fe(II, III)) + T-Fe(III)} = \frac{1 - 3\xi}{2 + 2\xi}, \quad (17)$$

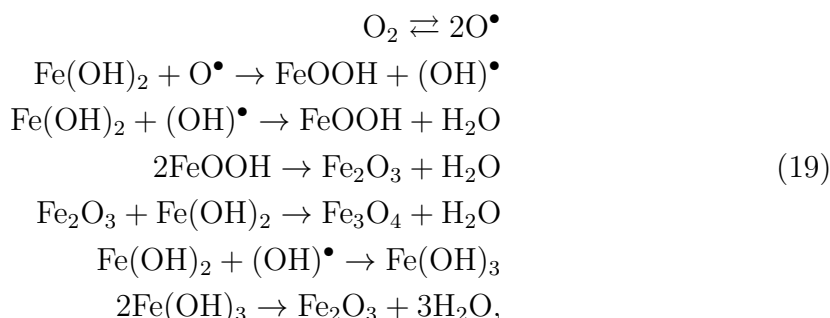
kde  $\alpha$  je relativní počet iontů  $Fe^{2+}$  v oktaedrické pozici. Nestechiometrický magnetit je možné chápat jako strukturu mezi magnetitem a maghemitem, a to jak z pohledu chemického, tak krystalografického. Jedna z technik odrážející valenční stav iontů železa je Mössbauerova spektroskopie. U této techniky se objevuje parametr  $\delta$ , tzv. „izomerní posun“, který odráží průměrný valenční stav při měření za pokojové teploty. Stechiometrie ovlivňuje současně plochu jednotlivých subspekter i izomerní posun. Z tohoto důvodu se pro parametr  $\alpha$  zavedla následující lineární transformace popisující přechod od magnetitu po maghemit

$$\begin{aligned} 0,5 &= 0,67a + b, 0 = 0,36a + b \\ \Rightarrow \alpha &= 1,5625\delta - 0,5469 \end{aligned} \quad (18)$$

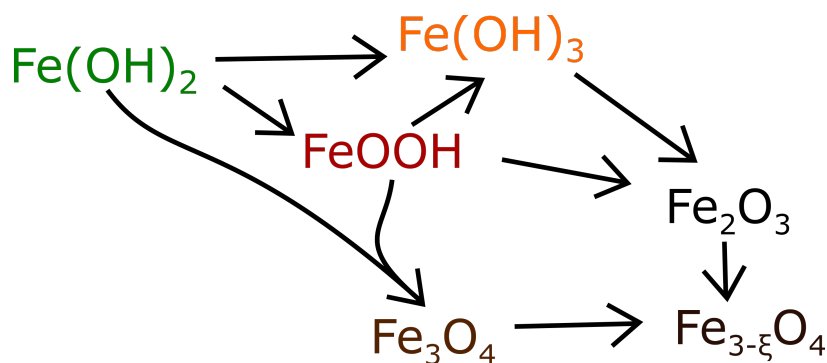
Hodnoty izomerního posunu pro maghemit i magnetit jsou převzaty z [5] a přísluší oktaedrickým pozicím. Maghemit se za pokojové teploty identifikuje jedním sextetem, protože se parametry sextetů pro tetraedrické a oktaedrické pozice podobají. Oktaedrickým pozicím přísluší větší hodnota izomerního posunu z důvodu přítomných vakancí.

Magnetit, ať už syntetický nebo jako minerál, má široké uplatnění v cíleném transportu léčiv (biokompatibilní), magnetických záznamových médií, jedná se o vodič respektive polovodič a je schopen do struktury vázat kontaminanty a těžké kovy [4, 6].

Formování syntetického magnetitu z  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  není v literatuře komplexně popsáno. Z tohoto důvodu byl navržen model této transformace na základě informací z dostupné literatury a na základě rovnic, které splňují zákon zachování náboje a energie. Ze zdrojů [7, 8, 9] je sestavena soustava následujících rovnic a obr. 2



kde  $\bullet$  je označení pro radikál. Tuto soustavu chemických rovnic je možné si lépe představit pomocí následujícího reakčního schématu.



**Obrázek 2:** Reakční schéma transformace hydroxidu železnatého v oxidujícím prostředí.

## Ferity

Ferity jako skupina krystalograficky a chemicky podobných látek je odvozena od stechiometrického magnetitu a to následujícím vzorcem

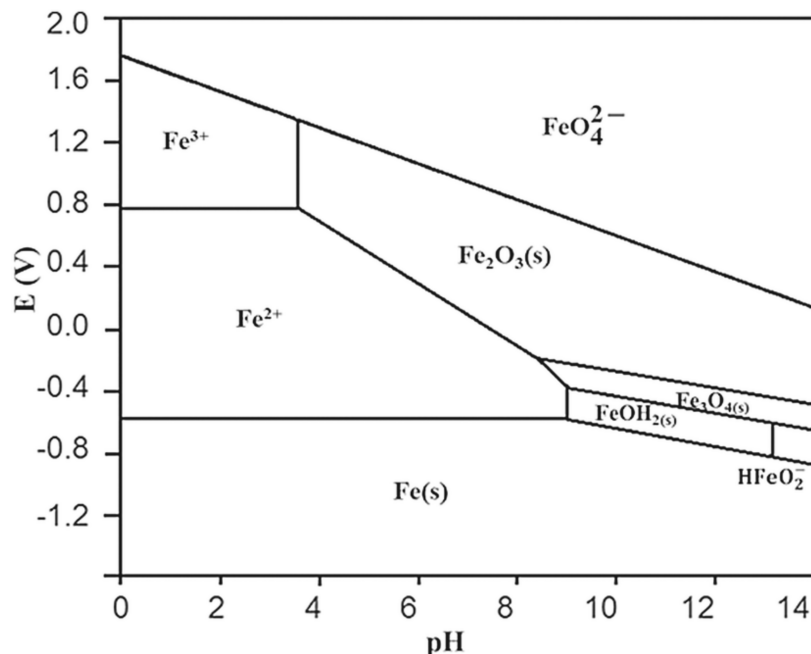


kde Me je libovolný dvojmocný kov. S výhodou jsou pak využívány ferity prvků, které tvoří pouze dvojmocné kationty, konkrétně II. A-skupina periodické tabulky prvků nebo skupina přechodových kovů, např. zinek nebo nikl.

Základním rysem těchto látek je podobná šířka zakázaného pásu jako u magnetitu, ale ferity mají posunuté redoxní potenciály. Díky tomu, že mají vhodně posunuté redoxní potenciály vůči redoxním potenciálům vody, jsou ferity lepším kandidátem pro přímé štěpení vody než magnetit a maghemit, viz článek [10].

## 1.4 Pasivace nanočástic pomocí polymeru

**Magnetické nanočástice oxidů železa** mají tendenci se transformovat na jiné fáze (FeOOH nebo sůl) především v důsledku pH prostředí. pH je parametr kapalné fáze, je tedy možné skladovat nanočástice oxidů železa v práškové podobě. Prášek je přímo ovlivňován atmosférou, proto není vyloučena oxidace a adsorbce nečistot z ovzduší. Rovnovážný diagram iontů železa podle pH prostředí je na obr. 3.



**Obrázek 3:** Pourbaixův diagram iontů železa. Převzato z [11].

Pasivace polymery je jedna z nejlepších metod jak připravit struktury a především nanostruktury odolné vůči okolí. Velké množství polymerů navíc zajišťuje biokompatibilitu a může vázat další podpůrné látky a struktury. Výhodné je použít polymery typu alkoholu nebo kyseliny. Zástupci těchto látek jsou polyvinylalkohol, polyethylenglykol (PEG) nebo kyselina olejová. Jejich přípravu a využití je možné najít v článkách např. [12, 13].

## 1.5 Molekulové vibrace

Infračervená část spektra elektromagnetického záření odpovídá v oblasti energií přímo vibracím molekul. Díky studiu rozptylu IČ záření je možné studovat přítomnost charakteristických vazeb především u organických látek. Mezi tyto látky patří i polymery, které mají vazby C–C, C–H a podle typu polymeru potom C=C, C=O, C–OH nebo C–NH<sub>2</sub>. Doplňkovou metodou k IČ spektroskopii je Ramanova spektroskopie, která je založena na nepružném rozptylu optického záření na rozdíl od IČ spektroskopie. V tab. 1 jsou uvedeny nejdůležitější charakteristické vlnočty vibrací vazeb od organických molekul. Kombinováním informací získaných touto technikou a dalšími analytickými metodami je možné přímo určit analyzovanou látku.

**Tabulka 1:** Vybrané charakteristické vlnočty vibrací organických molekul, převzato z: [http : //fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir\\_teorie.htm](http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir_teorie.htm).

Vazba		Pás absorpce cm <sup>-1</sup>	Rel. intenzita
C=C		1680–1600	střední až nízká
C–H	alkany	3000–2850	vysoká
	sp <sup>3</sup>	1450–1375	střední
	sp <sup>2</sup>	1465	střední
C=O		1750–1700	vysoká
C–O		1300–1000	vysoká
O–H	volná	3650–3600	střední
	vázaná	3400–3200	střední
	karboxylová kys.	3400–2400	střední
(C–C) <sub>n</sub>	n>17	<700	nízká

Pro reálné vlnočty vibrací je pak určující hlavně hmotnost zbylé části molekuly případně vazby na další látky. Pokud bude například nanočástice vázána polymerem, tak charakteristické energie vibrací budou ovlivněny velikostí nanočástice. Vzhledem k tomu, že nanočástice mají typicky nezanedbatelnou velikostní distribuci, tak se tato velikostní distribuce projeví i na IČ spektru. Posun vibrační frekvence vlivem navázané látky popisuje následující rovnice

$$\nu \approx \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}, \quad (21)$$

kde  $m_1$  a  $m_2$  jsou hmotnosti látek na každé straně vazby,  $\nu$  je frekvence vibrací a  $k$  je tuhost vazby.



## 2 Experimentální část

### 2.1 Mikrovlnná syntéza magnetických nanočástic

1. 0,7 g  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bylo rozpuštěno v kádince ve 100 ml deionizované vody.
2. Kádinka byla umístěna na elektromagnetickou míchačku, dokud se všechny síran železnatý nerozpustil.
  - \* Při jednokrokové syntéze byl do roztoku přidán 1 g PEG4000.
3. Do roztoku bylo přidáno požadované množství hydroxidu draselného  $V(\text{KOH})$ .
  - \* Sonikace proběhla podle postupu po přidání hydroxidu nebo v průběhu přidávání hydroxidu.
4. Do připravené suspenze bylo přidáno 100 ml destilované vody. Tato směs byla ve vhodné nádobě umístěna do mikrovlnné trouby. Byl proveden mikrovlnný záhřev při výkonu 800 W po dobu 10 minut. Následně došlo k vyjmutí vzorku z trouby, promíchání v ruce a doplnění vždy 100 ml destilované vody. Záhřev byl opakován při výkonu 800 W a po dobu 10 min.
  - \* Při dvoukrokové syntéze byl do roztoku se 100 ml deionizované vody po prvním cyklu přidán 1 g PEG4000.
5. Po vyjmutí směsi z mikrovlnné trouby a částečném vychladnutí následoval proces promytí destilovanou vodou a magnetické separace pomocí statického magnetického separátoru, viz Příloha 1. Je potřeba provést dostatečný počet cyklů promytí.
6. Nakonec byly odseparované nanočástice umístěny do plastové uzavíratelné nádoby (typ Falcon).

Pro přípravu feritu hořečnatého byl použit jako prekurzor  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Počet molů původního prekurzoru a síranu hořečnatého je 2:1. Přehled připravených vzorků je v následujících tabulkách. Tabulky jsou zaměřeny na jeden hlavní parametr syntéz.

**Tabulka 2:** Přehled připravených vzorků nanočástic mikrovlnným záhřevem se sonikací.

Vzorek	$V_{\text{KOH}}$ [ml]	$t_{\text{sonikace}}$ [min]	Fáze sonikace
MW_28	7	1	Před alkalizací
MW_29	7	5	Před alkalizací
MW_34	7	5	Po alkalizaci

**Tabulka 3:** Přehled připravených vzorků nanočástic mikrovlnným záhřevem bez modifikací.

Vzorek	$V_{\text{KOH}}$ [ml]	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ [ml]	$m_{\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$ [g]	$m_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$ [g]
MW_23	7	100	0,72	0
MW_24	7	300	0,72	0
MW_32	5,5	100	0,72	0
MW_36	2	100	0,72	0
MW_37	3	100	0,72	0
MW_38	4	100	0,72	0
MW_39	5	100	0,72	0
MW_40	6	100	0,72	0
MW_41	7	100	0,72	0
MW_42	8	100	0,72	0
MW_43	9	100	0,72	0
MW_44	10	100	0,72	0
MW_54	10	100	0,48	0,35

**Tabulka 4:** Přehled připravených vzorků nanočástic mikrovlnným záhřevem s polymerem PEG4000.

Vzorek	Typ syntézy	Počet MW cyklů	Termická analýza
MW_51	Dvoukroková	2	ne
MW_51_term	Dvoukroková	2	ano
MW_52	Jednokroková	2	ne
MW_53	Jednokroková	2	ne

## 2.2 Příprava vzorků před jejich charakterizací

Vzorky uchovávané v kapalině je potřeba nejprve vysušit, aby je bylo možné charakterizovat pomocí RTG práškové difrakce, Mössbauerovy spektroskopie, termogravimetrie a elektronové mikroskopie.

Vzorky pro RTG práškovou difrakci byly připraveny nakápnutím na difrakční destičku a vakuově vysušeny.

1. Vzorek se protřepe, následně se pipetou odebere potřebná část a umístí se na difrakční destičku na dostatečnou plochu.
2. Difrakční destička se vzorkem se umístí do exsikátoru, který se vyvakuuje. Destička je ponechána v exsikátoru cca půl hodiny.

Vzorky pro ostatní charakterizační techniky byly připraveny ve dvou krocích a to vakuovým sušením a samotná příprava vzorku pro měření podle pokynů výrobce.

## 2.3 Použité přístroje a chemikálie

### Použité chemikálie

Použitý prekurzor pro všechny experimenty byl  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , dehydratovaný v laboratorní sušičce na  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (prokázáno pomocí XRD). Většina syntéz byla provedena za použití chemikálií z firmy Ing. Petr Švec – PENTA, s.r.o. (Praha, ČR). Od této firmy je  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i KOH a  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . PEG4000 byl použit od firmy Sigma-Aldrich spol. s.r.o.

### Mössbauerova spektroskopie

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

Pro zpracování mössbauerovských spekter byl použit program MossWin. Tetraedrické pozice i oktaedrické pozice příslušející magnetitu jsou zatíženy velikostní distribucí a různou mírou stechiometrie ve vzorku, proto byla použita metoda „distribuce hyperjemného magnetického pole“.

### Rentgenová prášková difrakce

Na analýzu všech připravených vzorků byl použit rentgenový práškový difraktometr X'Pert PRO MPD (PANalytical B.V., Holandsko). Měření byla realizována v Bragg–Brentanově parafokusující geometrii za použití kobaltové lampy s vlnovou délkou  $K\alpha$  (0,17903 nm), která je kombinací  $K\alpha_1$  a  $K\alpha_2$ . Při vykreslení grafů jsou přítomny linie pouze pro intenzivní píky dané fáze.

Pro zpracování rtg difrakčních záznamů a následnou Rietveldovu analýzu, byl použit program HyperScore Plus, databáze PDF5+ a databáze struktur ICSD.

### Transmisní elektronová mikroskopie

Pro určení morfologie a velikostní distribuce připravených nanočástic byl použit transmisní elektronový mikroskop JEM 2100 od firmy JEOL. Tento přístroj využívá studené katody  $\text{LaB}_6$ . Vzorky byly ve nejprve zředěny deionizovanou vodou. Následně byly vzorky naneseny na měděnou sítku a sušeny za pokojové teploty.

Určení velikosti nanočástic bylo z TEM snímků pomocí programu ImageJ. Následně byl vytvořen histogram velikostí nanočástic, který byl proložen navrženou funkcí za pomoci vlastního algoritmu na základě metody nejmenších čtverců.

Konečné hodnoty byly určeny pomocí váženého průměru všech možných hodnot parametrů. Jako váha je použita shoda modelové křivky a experimentálních dat.

## Termická analýza

Teplotní stabilita a podíl organické složky vzorků byly určeny pomocí přístroje STA 449 C Jupiter (Netzsch). Vzorky byly zahřívány z pokojové teploty až na 500 °C s rychlostí ohřevu 4 °C min<sup>-1</sup>. Měřena byla změna hmotnosti vzorku i entalpie. Přístroj obsahuje jednotku na detekci plynů opouštějící vzorek.

## Infračervená spektroskopie

Pro charakterizace vzorků obsahujících organickou složku byl použit infračervený spektrometr Nicolet<sup>TM</sup> iS<sup>TM</sup> 5 FT-IR Spectrometer od firmy Thermo Fisher Scientific. Tento spektrometr byl použit v reflektanční geometrii se ZnSe krystalem. Rozsah měření ve vlnočtech je 650 cm<sup>-1</sup> až 4000 cm<sup>-1</sup>.

## Mikrovlnná pec

Syntézy probíhaly v kuchyňské mikrovlnné troubě firmy Panasonic (typ nn-j155wb). Tato trouba byla použita pro syntézy za maximálního nestabilizovaného výkonu 800 W.

## Výtěžnost

Výtěžnost reakce byla určena pomocí vážení vakuově sušeného vzorku na laboratorních vahách. Sušení probíhalo v keramické lodičce v exsikátoru do úplného vysušení.

Pro proložení modelovou křivkou odvozenou v teoretické části, byl navrhnut algoritmus v jazyce C++, který metodou nejmenších čtverců hledá vhodné hodnoty parametrů fitu. Konečné hodnoty parametrů fitu jsou získány z váženého průměru možných parametrů fitu. Váha je shoda modelu a experimentálních dat.

## Dev-C++

Vytvoření programu v jazyce C/C++ bylo pomocí programu Dev-C++ 5.11, vytvořeném pod licencí GNU GENERAL PUBLIC LICENSE. Všechny programy obsahují knihovnu pro vizualizaci programem GnuPlot. Tato knihovna i GnuPlot jsou pod stejnou licencí.



(a) X'Pert Pro, Panalytical, převzato z [14].



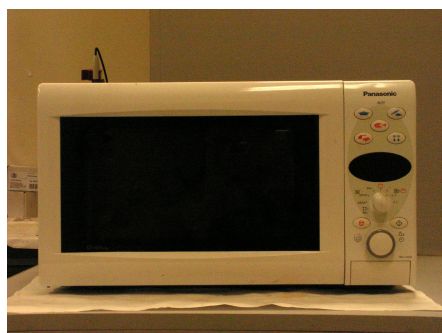
(b) TEM JEM 2100, JEOL, převzato z [15].



(c) STA 449 C Jupiter – Netzsch, převzato z [16].



(d) MS96 se záříčem a detektorem, převzato z [17]



(e) Mikrovlnná trouba



(f) Nicolet™ iS™ 5 FT-IR Spectrometer, převzato z [18]

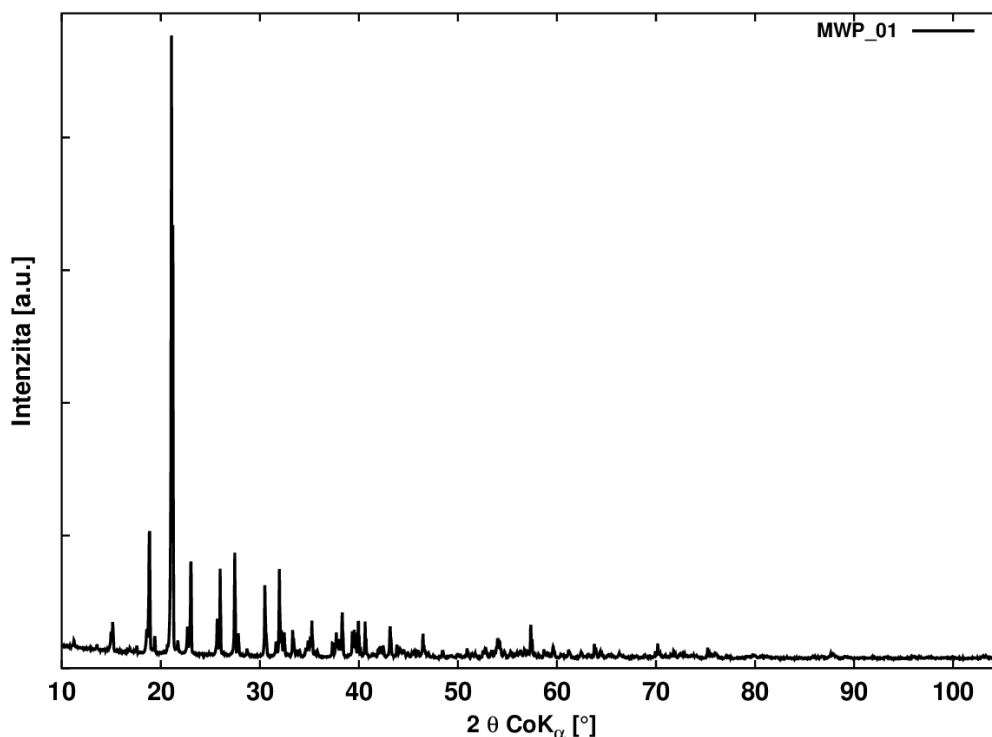
Obrázek 4: Použité přístroje

## 3 Výsledky a diskuze

### 3.1 Charakterizace prekurzoru

#### 3.1.1 Prezentování dat

Prekurzor  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  firmy PENTA, s. r. o. je tvořen vlivem postupné degradace, jak heptahydrátem, tak tetrahydrátem i dihydrátem. Z difrakčního záznamu je patrné, že prekurzor je tvořen výrazně nesymetrickými krystaly (velký počet difrakčních píků), viz obr. 5. Platí, že čím méně difrakčních píků, tím má krystal vyšší míru symetrie. Fázové složení je určeno pomocí XRD, viz tab. 5.

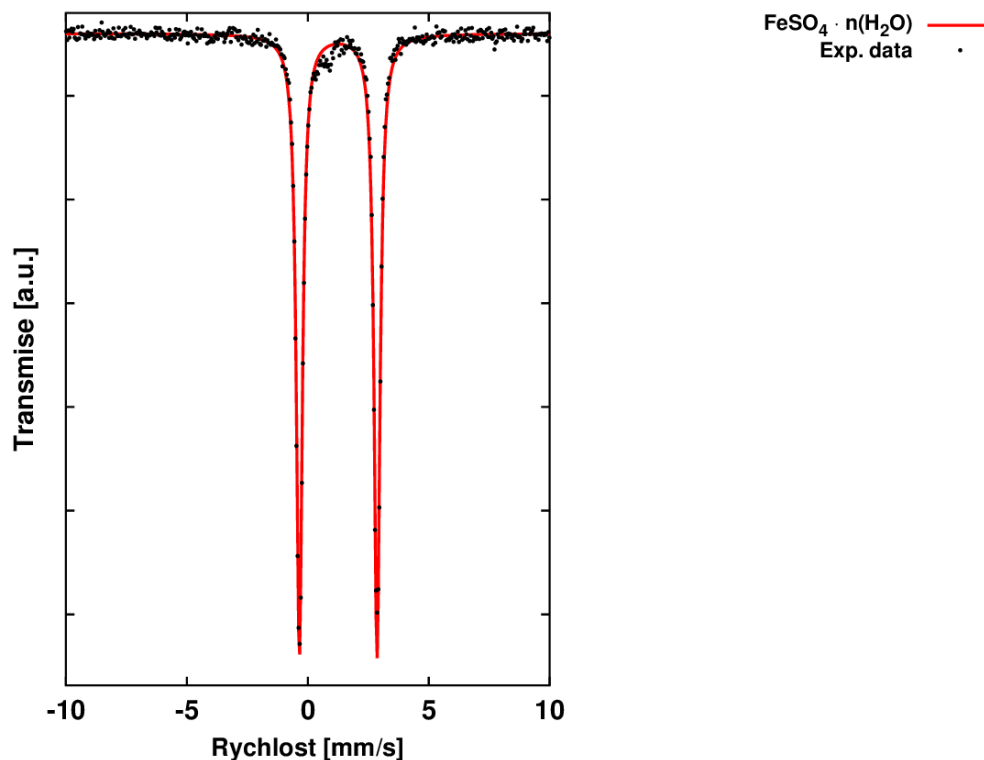


Obrázek 5: XRD difraktogram prekurzoru MWP\_01

Tabulka 5: Kvantifikace XRD záznamu vzorku MWP\_01 v hmotnostních procentech.

Vzorek	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$
MWP_01	30,07	69,43	0,50

Pomocí Mössbauerovy spektroskopie bylo zjištěno, že prekurzor MWP\_01 obsahuje pouze dvojmocné železo, obsah trojmocného železa je pod hranicí detekce. Na obr. 6 a v tab. 6 jsou parametry Mössbauerovského spektra.



**Obrázek 6:** Mössbauerovské spektrum vzorku MWP\_01.

**Tabulka 6:** Hyperjemné parametry, relativní zastoupení a přiřazení fází komponent Mössbauerovských spekter vzorku MWP\_01.

Vzorek	Složka	$\delta$	$\Delta E_Q$	$B_{hf}$	RA	Přiřazení
		$\pm 0,01$ [mm/s]	$\pm 0,01$ [mm/s]	$\pm 0,3$ [T]		
MWP_01	Dublet	1,26	3,21	-	100	FeSO <sub>4</sub> · nH <sub>2</sub> O

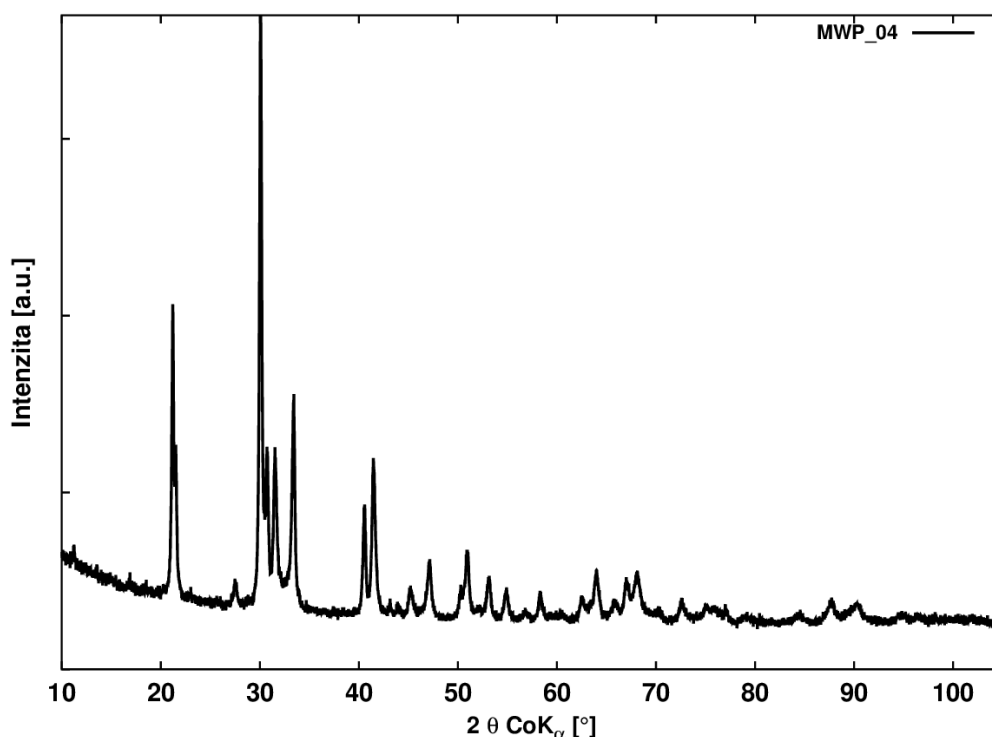
### 3.1.2 Diskuze

Z výsledků měření je patrné, že prekurzor zdegradoval a původně byl tvořen z 99,5 % FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, tato přeměna vedla na FeSO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O a (H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Poslední fáze je tvořena trojmocným železem (pro obě techniky je množství tohoto iontu pod hranicí interpretovatelnosti). Složení prekurzoru ovlivňuje syntézy, protože jsou navrženy pro původní prekurzor. Pro všechny výpočty je nutné brát v úvahu složení prekurzoru, především jeho molární hmotnost. Molární hmotnost prekurzoru byla určena jako vážený průměr přes hmotnostní zastoupení. Výsledkem je molární hmotnost 240,72 g/mol.

## 3.2 Recyklace nehomogenního prekurzoru

### 3.2.1 Prezentování dat

Pro dehydrataci prekurzoru byla zvolena teplota 60 °C. Původní prekurzor byl v laboratorní sušičce ponechán cca 2 hodiny, za tuto dobu se celý transformoval na monohdrát a vzniklo cca 32 g látky. Vzorek má difrakční píky příslušející  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a čtyři neidentifikovatelné píky, viz obr. 7. Vzniklá látka má krystalovou strukturu s nízkou mírou symetrie (velký počet difrakčních linií) a obsahuje i narušené povrchové stavy, což jsou neidentifikované linie s nízkou intenzitou při nízkých úhlech. Vzorek je jednofázový, tedy homogenní, a navíc je za běžných podmínek skladování mnohem stabilnější, podle tabulek až do 300 °C.



Obrázek 7: XRD difraktogram vzorku MWP\_04.

### 3.2.2 Diskuze

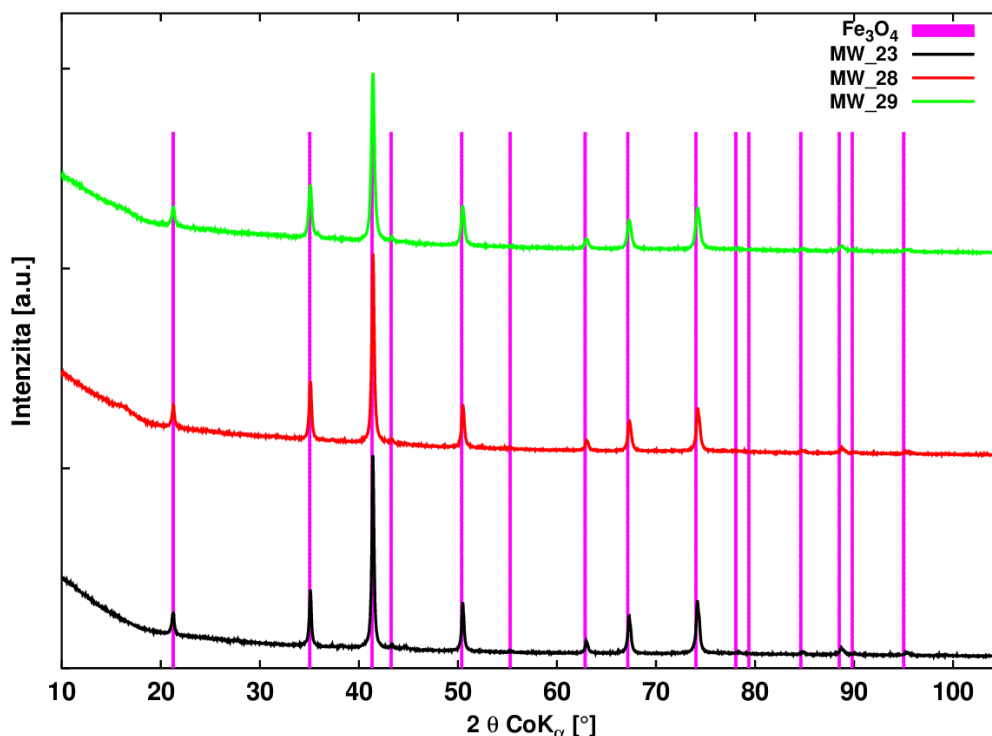
V laboratorní sušičce je možné dehydratovat  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  na  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bez ovlivnění valenčního stavu železa. Výsledný produkt je jednofázový, tedy homogenní a je možné ho použít pro další experimenty, navíc po delší dobu skladování než původní látku. Homogenita nám zajišťuje navíc lepší opakovatelnost syntéz.



## 3.3 Velikostní distribuce

### 3.3.1 Prezentování dat

Prezentované vzorky MW\_23, MW\_28 a MW\_29 jsou podle XRD jednofázové, viz obr. 8, kde posun difrakčních píků je efekt stechiometrie a rozšíření čar vlivem velikosti koherentních domén (MCL). Ze záznamů je patrné, že vzorky jsou tvořeny syntetickým magnetitem. Neidentifikované difrakční linie jsou dány oxidací povrchu nanočástic, podle článku [4].



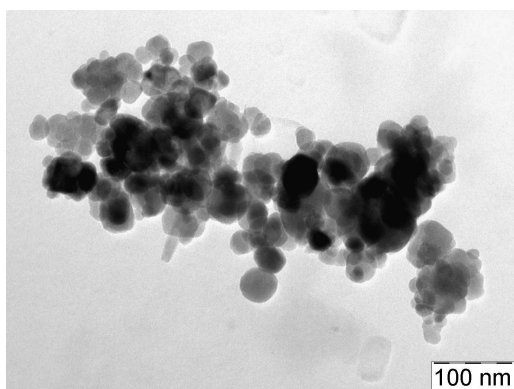
Obrázek 8: XRD difraktogram vzorků MW\_23, MW\_28 a MW\_29.

Analýza pomocí Mössbauerovy spektroskopie potvrdila výsledky XRD. Přítomny jsou dva sextety odpovídající dvěma krystalografickým pozicím železa v syntetickém magnetitu. U vzorků ovlivněných ultrazvukovou lázní se navíc objevuje dublet od superparamagnetického oxidu železitého, viz tab. 7.

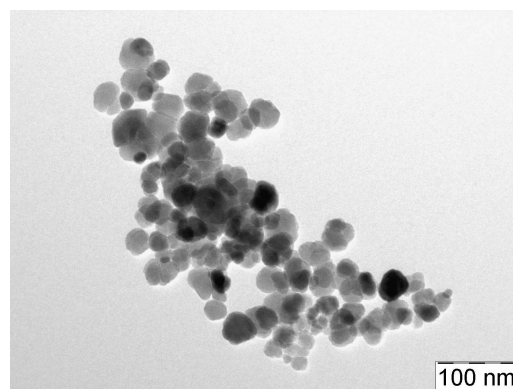
Každý vzorek byl studován pomocí TEM, viz obr. 9. Všechny tři vzorky jsou tvořeny kulovitými částicemi s velkou mírou aglomerace, protože nejsou potlačeny mezičásticové interakce, ani při syntéze, ani při přípravě vzorků na TEM. Velikostní distribuce konečného produktu byly analyzovány z TEM snímků a výsledek znázorňuje obr. 10. Charakteristiky rozdělení použitých pro interpolaci jsou přehledně uvedeny v tab. 8. Je patrné, že pro procesy nenarušené řídicím dějem je možné nalézt log-normální rozdělení pro každou složku, při uspokojivé shodě fitu s experimentálními daty. Pro sonifikovaný vzorek a pasivovaný vzorek je možné nalézt dvě komponenty s velmi podobnými hodnotami, ale shoda teoretických a experimentálních hodnot je podstatně nižší než v předchozích případech.

**Tabulka 7:** Parametry Mössbauerovských subspekter vzorků MW\_23, MW\_28, MW\_29 a MW\_34.

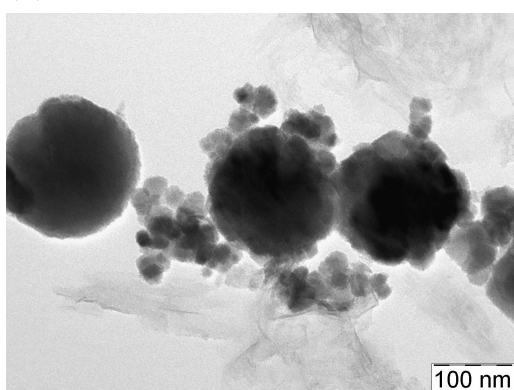
Vzorek	$\delta$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$B_{hf}$ $\pm 0,3$ [T]	RA [%]	Přiřazení
MW_23	0,29	-0,02	47,2	52,8	T-Fe(III)
	0,65	0,00	44,9	47,2	O-Fe(II, III)
MW_28	0,35	0,69	—	4,5	SP-Fe(III)
	0,29	-0,02	47,4	53,5	T-Fe(III)
	0,65	-0,01	45,0	42,0	O-Fe(II, III)
MW_29	0,29	0,72	—	1,8	SP-Fe(III)
	0,29	-0,02	47,3	58,0	T-Fe(III)
	0,65	-0,02	45,0	40,2	O-Fe(II, III)
MW_34	0,35	0,79	—	3,6	SP-Fe(III)
	0,29	-0,01	49,4	36,3	T-Fe(III)
	0,59	-0,02	45,0	38,4	O-Fe(II, III)
	0,37	—	—	21,7	Relaxace



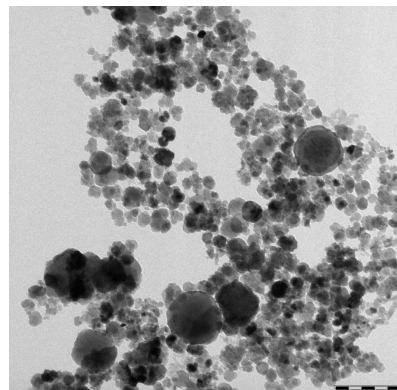
(a) TEM snímek vzorku MW\_23.



(b) TEM snímek vzorku MW\_29.

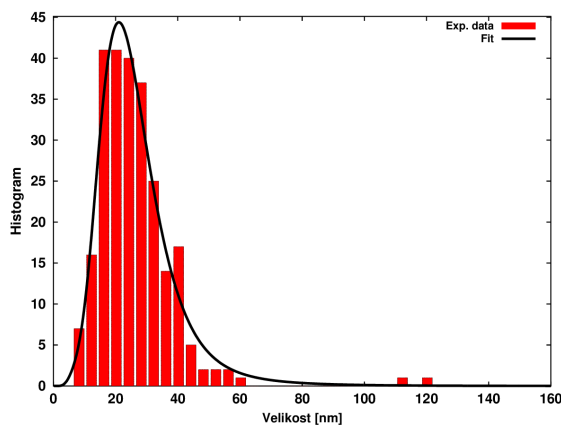


(c) TEM snímek vzorku MW\_34.

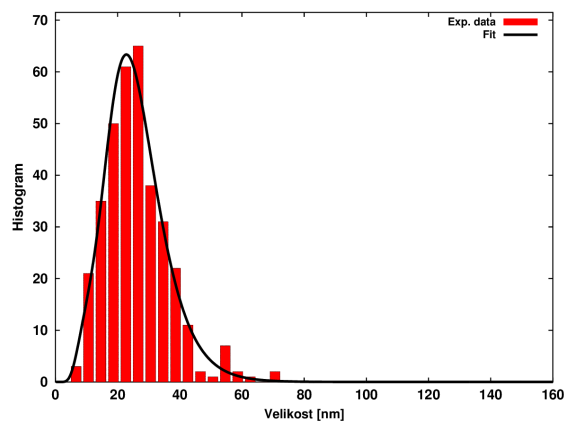


(d) TEM snímek vzorku MW\_51.

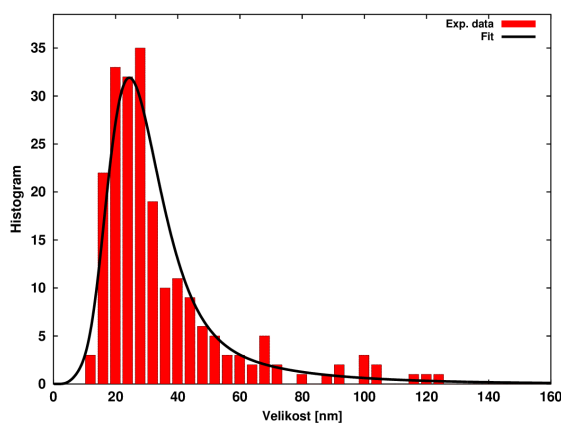
**Obrázek 9:** TEM snímky sonikovaných vzorků a pasivovaného vzorku pomocí PEG4000.



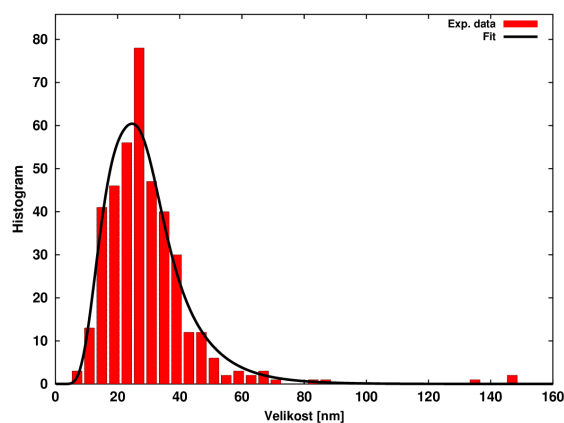
(a) Bez sonikace (MW\_23)



(b) Sonikace v průběhu alkalizace (MW\_29)



(c) Sonikace po alkalizaci (MW\_34)



(d) Pasivace nanočástic (MW\_51)

**Obrázek 10:** Vliv sonikace a pasivace na velikostní distribuci nanočástic nestechio-metrického magnetitu.

**Tabulka 8:** Parametry fitu velikostních distribucí vzorků MW\_23, MW\_29, MW\_34 a MW\_51, kde  $\langle x \rangle$  je první moment experimentálních dat,  $\sigma$  je odmocnina druhého centrálního momentu,  $A$  je zastoupení log-normálního rozdělení ve fitu,  $\chi$  je odmocnina rozdílu kvadrátů fitu a experimentálních dat a  $N$  je počet odečtených velikostí částic. Diskretizace dat je 4 nm pro všechny vzorky.

Vzorek	$\langle x_1 \rangle$ [nm]	$\sigma_1$ [nm]	$\langle x_2 \rangle$ [nm]	$\sigma_2$ [nm]	$A_1$ [%]	$\chi/N$	$N$
MW_23	27,33	17,63	—	—	100,00	0,147	254
	23,59	9,52	26,55	10,69	13,89	0,129	254
MW_29	26,13	10,44	—	—	100,00	0,198	352
	17,96	8,49	27,81	9,19	20,24	0,143	352
MW_34	35,41	18,95	—	—	100,00	0,362	213
	47,22	34,21	28,67	9,71	35,36	0,254	213
MW_51	29,38	15,17	—	—	100,00	0,161	398
	30,55	5,32	29,10	13,19	7,62	0,125	398

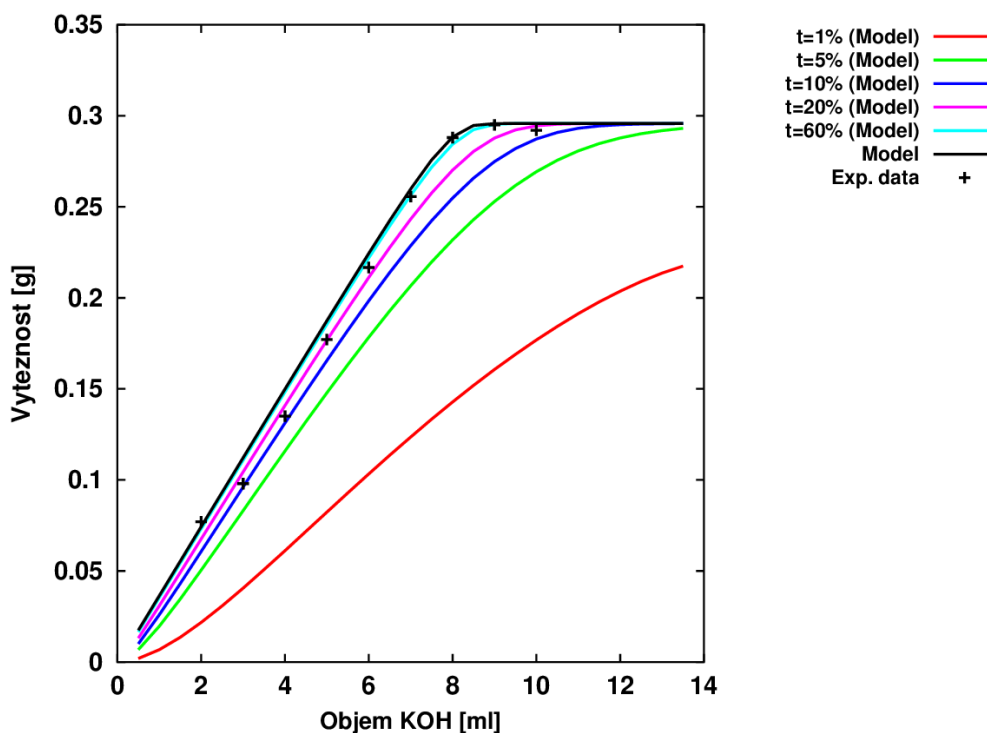
### 3.3.2 Diskuze

Za daných podmínek syntézy je hustota rozdělení velikosti částic podle TEM nejbližší log–normálnímu rozdělení. Aplikace děje narušujícího velikosti částic má za následek změnu šikmosti a symetričnost rozdělení. Změna těchto parametrů se interpolovala pomocí dvou log–normálních rozdělení. Toto rozdělení dobře popisuje data. Navíc je toto rozdělení využito jako indikátor mezi spontánní a řízenou krystalizací. Ukázalo se, že ultrazvuková lázeň má malý vliv na již stabilně vytvořené krystaly, což se projevilo dvěma dobře oddělenými velikostními frakcemi. U vzorku pasivovaného pomocí polymeru PEG4000 je patrná symetrie, kterou lze velmi dobře proložit dvěma log–normálními křivkami.

## 3.4 Výtěžnost syntézy

### 3.4.1 Prezentování dat

Výtěžnost syntézy byla modelována pomocí iterace řešení kinetické a Eyringovy rovnice. Tento model obsahuje relativní rychlostní konstanty a pro zjištění absolutních velikostí je potřeba přesné měření koncentrací v krátkých časových okamžicích. V modelu je započítané množství kyslíku jako od oxidu železitého, protože stechiometrie se liší od nestechiometrického magnetitu po maghemit maximálně o 3,5 %. Počet iterací je nastaven na 1 000 kroků. Systém se dostane do stability asi po 900 krocích. Vykreslená experimentální data a model jsou na obr. 11.



**Obrázek 11:** Výtěžnost syntézy v závislosti na přidaném objemu hydroxidu,  $c(\text{OH})_{\text{aq}}^- = 1 \text{ mol l}^{-1}$ . Čas je vztažen k maximálnímu času iterace.

### 3.4.2 Diskuze

Byl nalezen model, který je dobrým odhadem absolutní výtěžnosti v závislosti na počtech molů vstupních látek. Započítání dalších transformačních stupňů není v současnosti možné. Další reakční stupně jsou reakcemi v pevné fázi a v tomto případě rychlost transformace určují tzv. „makrokinetické faktory“, kterými jsou především vnější a vnitřní difúze reaktantů.

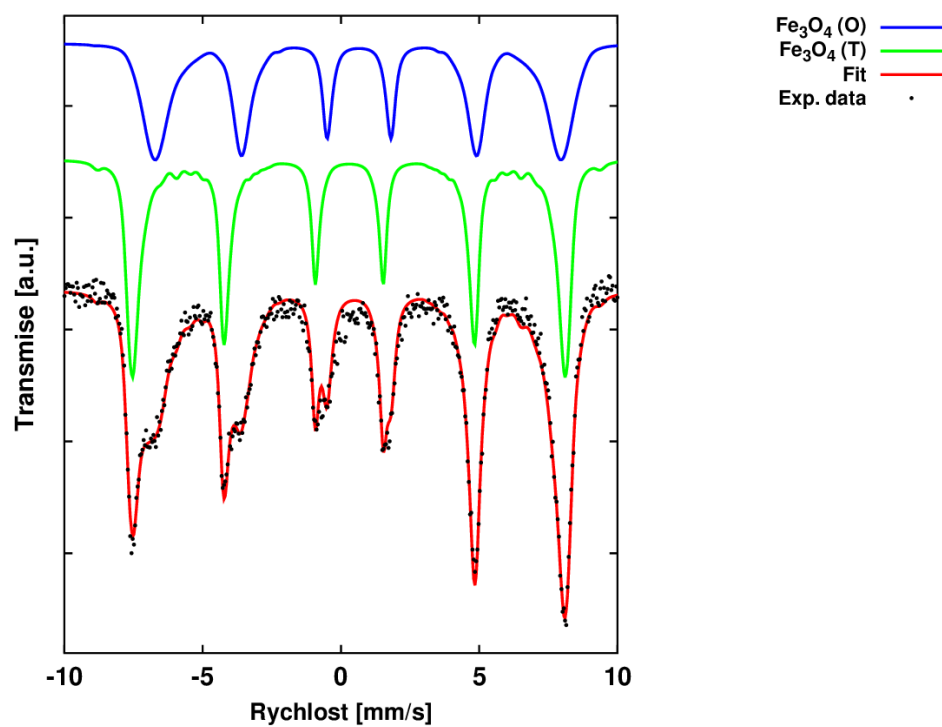
## 3.5 Stechiometrie konečného produktu

### 3.5.1 Prezentování dat

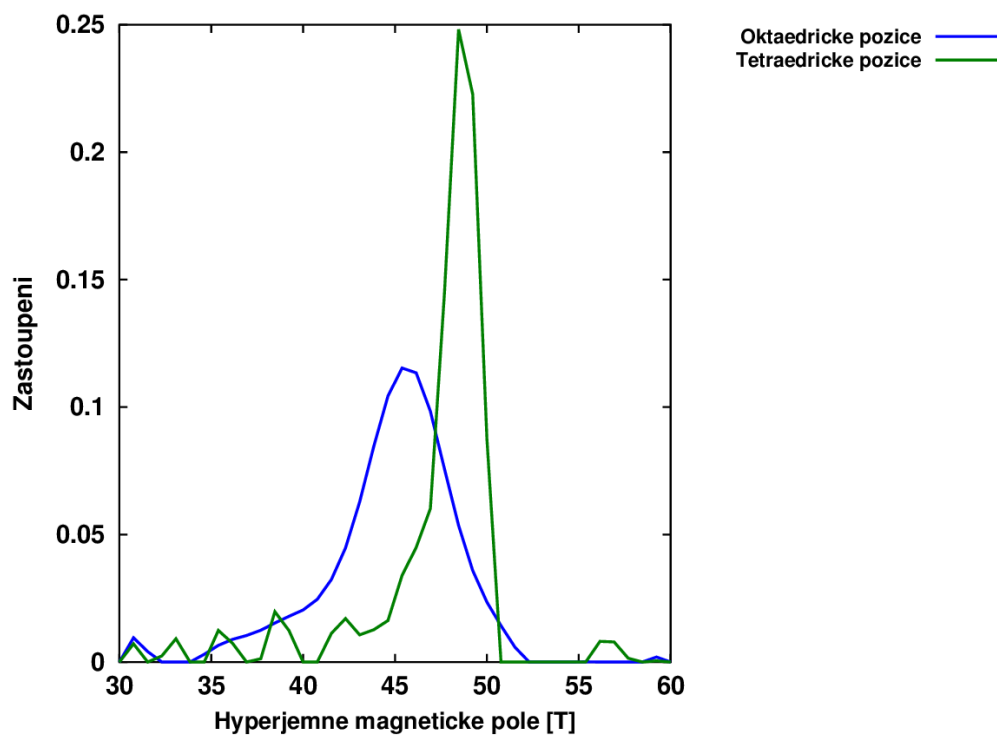
Připravené vzorky je možné rozdělit na dvě oblasti podle objemu přidaného hydroxidu. V první oblasti jsou vzorky tvořeny pouze nanočásticemi nestechiometrického syntetického magnetitu, viz obr. 12. Ve druhé oblasti vzorky obsahují ještě superparamagnetickou frakci oxidu železitého, viz obr. 14. Mössbauerovská spektra mají dobrou statistickou kvalitu, což bylo zajištěno optimální vrstvou vzorku, i proto bylo přistoupeno při interpolaci k distribuci hyperjemného magnetického pole pro oktaedrické pozice, ale i tetraedrické pozice. Pro oba prezentované vzorky je distribuce hyperjemného magnetického pole užší pro tetraedrické pozice, toto pravidlo platí u všech zpracovaných vzorků pomocí distribuce hyperjmeného magnetického pole. Mössbauerův bezodrazový faktor není pro syntetický magnetit potřeba započítat, protože podle článku [4] je prakticky roven 1 (měření za nízké teploty).

**Tabulka 9:** Parametry mössbauerovských subspekter vzorků MW\_36 až MW\_41 a MW\_43.

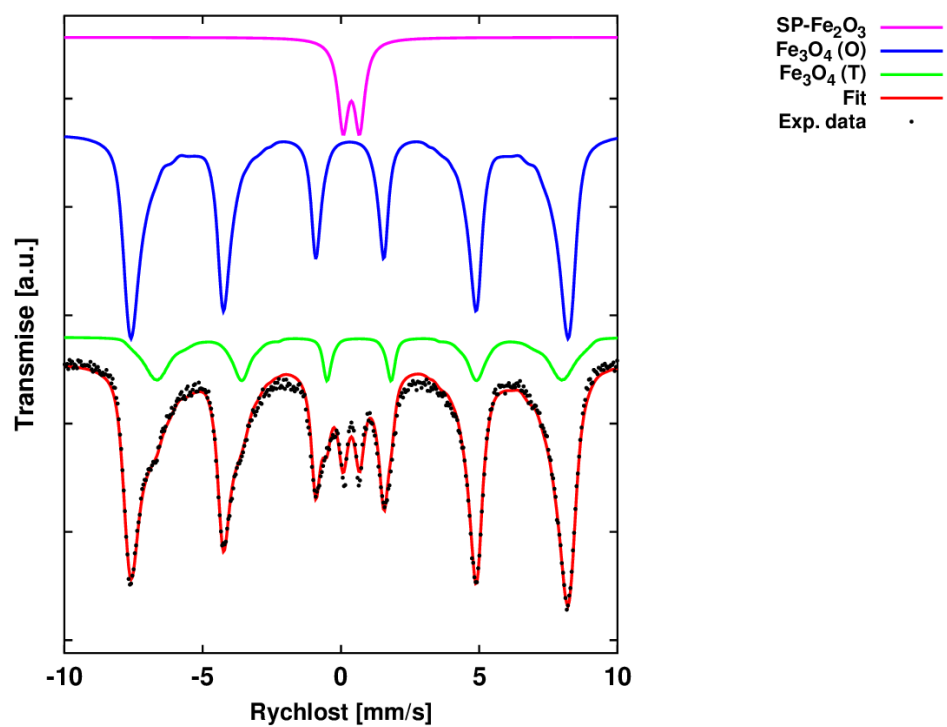
Vzorek	$\delta$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$B_{\text{hf}}$ $\pm 0,3$ [T]	RA [%]	Přiřazení
MW_36	0,37	0,60	—	6,9	SP-Fe(III)
	0,29	-0,02	47,3	60,5	T-Fe(III)
	0,64	0,00	44,8	32,6,3	O-Fe(II, III)
MW_37	0,38	0,60	—	9,2	SP-Fe(III)
	0,32	-0,01	47,0	71,5	T-Fe(III)
	0,66	-0,01	44,6	19,3	O-Fe(II, III)
MW_38	0,38	0,56	—	17,1	SP-Fe(III)
	0,31	-0,01	47,8	50,1	T-Fe(III)
	0,57	0,01	46,4	32,8	O-Fe(II, III)
MW_39	0,24	-0,05	47,4	100	T, O-Fe(III)
MW_40	0,31	-0,03	47,9	66,0	T-Fe(III)
	0,61	-0,03	44,9	34,0	O-Fe(II, III)
MW_41	0,30	-0,01	47,9	68,3	T-Fe(III)
	0,62	-0,03	45,8	31,7	O-Fe(II, III)
MW_43	0,29	-0,02	47,2	53,1	T-Fe(III)
	0,64	-0,04	44,7	46,9	O-Fe(II, III)



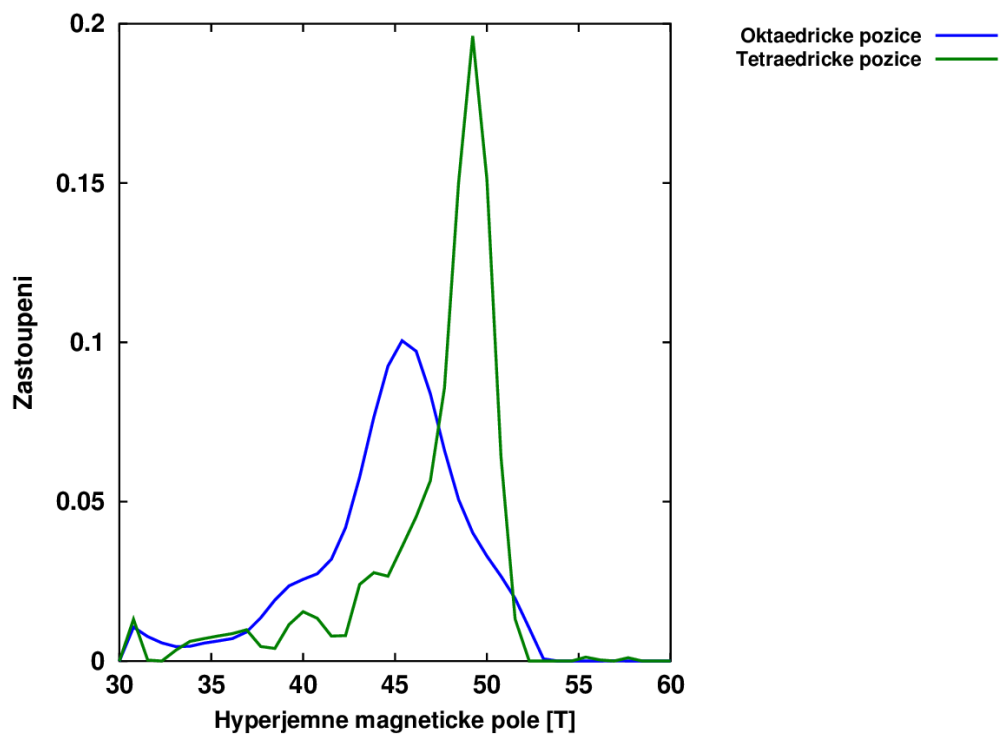
Obrázek 12: Mössbauerovské spektrum vzorku MW\_43.



Obrázek 13: Distribuce hyperjenného magnetického pole vzorku MW\_43.

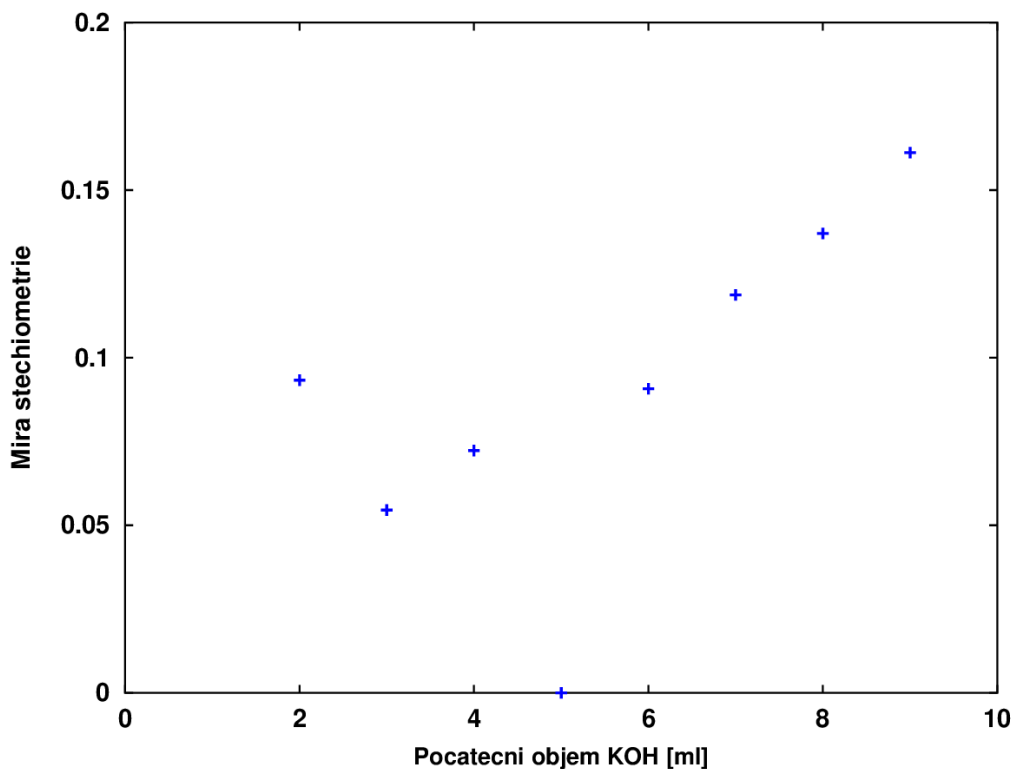


Obrázek 14: Mössbauerovské spektrum vzorku MW\_37.



Obrázek 15: Distribuce hyperjenného magnetického pole vzorku MW\_37.

Míra stechiometrie je převzata z teoretické části včetně navržené korekce na izomerní posun pro oktaedrické pozice. Připravené nanočástice nestechiometrického magnetitu jsou jednofázové od hodnoty 6 ml KOH při koncentraci  $c = 1 \text{ mol l}^{-1}$ . Závislost stechiometrie připravených nanočástic na přidaném objemu hydroxidu je od této hodnoty nejbližší lineární funkci. Pod 4 ml KOH je systém dvoufázový a stechiometrie je výrazně ovlivněna stabilitou koexistujících fází. Objevuje se i přechodový bod mezi těmito charakteristikami a tím je čistý syntetický maghemit pro hodnotu 5 ml KOH, viz obr. 16.



**Obrázek 16:** Míra stechiometrie připravených vzorků v závislosti na přidaném objemu hydroxidu.

### 3.5.2 Diskuze

Navržený postup přípravy nestechiometrického syntetického magnetitu vede jak na jednofázový systém, tak i na systém dvoufázový, a to v závislosti na množství přidaného hydroxidu. Pro jednofázové nanočástice, tedy bez superparamagnetické frakce oxidu železitého, je stechiometrie v závislosti na množství hydroxidu lineární. Pro dvoufázový systém už je závislost stechiometrie syntetického magnetitu a poměr zastoupení obou fází je dán především jejich stabilitou. Stabilita systému je dána právě poměrem koexistujících fází, včetně jejich složení a velikostní distribuce [19].



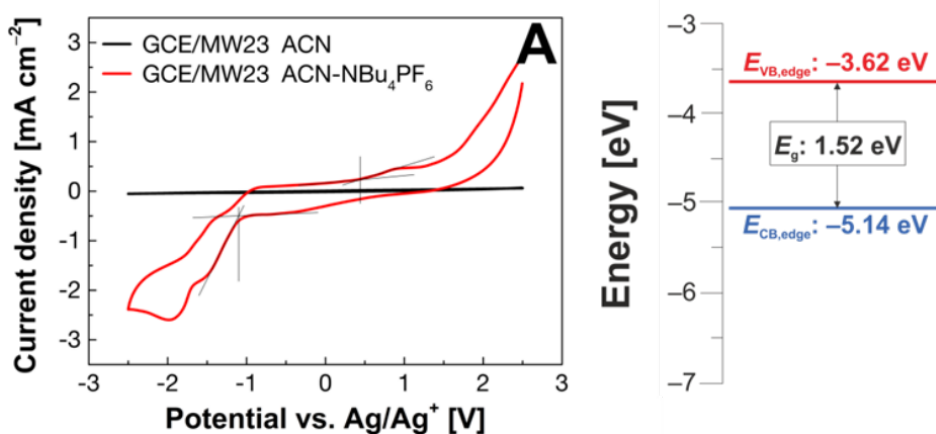
## 3.6 Měření šířky zakázaného pásu

### 3.6.1 Prezentování dat

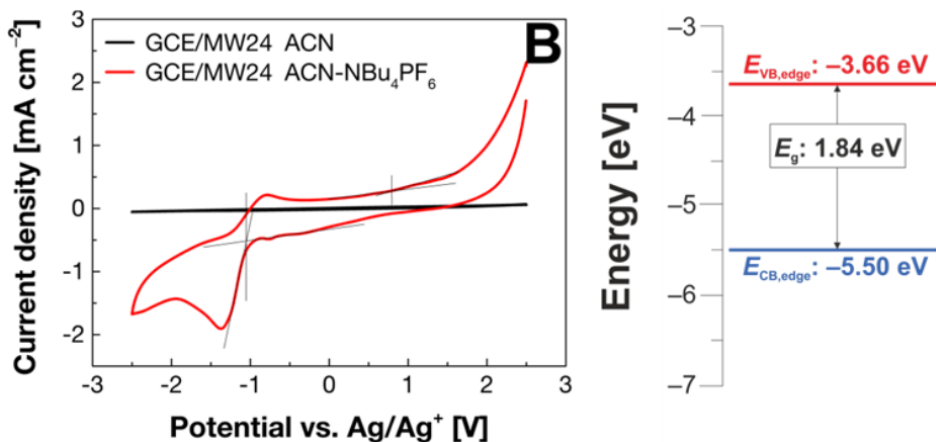
Šířka zakázaného pásu byla měřena u vzorků připravených ve 100 ml deionizované vody (MW\_23) a v 200 ml deionizované vody (MW\_24). Parametry Mössbauerovských spekter obou vzorků jsou v tab. 10. Míra stechiometrie pro vzorek MW\_23 je  $X = 0,17$  a pro vzorek MW\_24 je  $X = 0,15$ . Čím nižší hodnota stechiometrie tím méně kyslíku připadne na jeden iont železa.

**Tabulka 10:** Parametry Mössbauerovských subspekter vzorků MW\_23 a MW\_24.

Vzorek	$\delta$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$B_{hf}$ $\pm 0,3$ [T]	RA [%]	Přiřazení
MW_23	0,29	-0,02	47,2	52,8	T-Fe(III)
	0,65	0,00	44,9	47,2	O-Fe(II, III)
MW_24	0,29	-0,02	48,1	56,4	T-Fe(III)
	0,65	0,00	45,2	43,6	O-Fe(II, III)



(a) Vzorek MW\_23, počáteční objem 100 ml

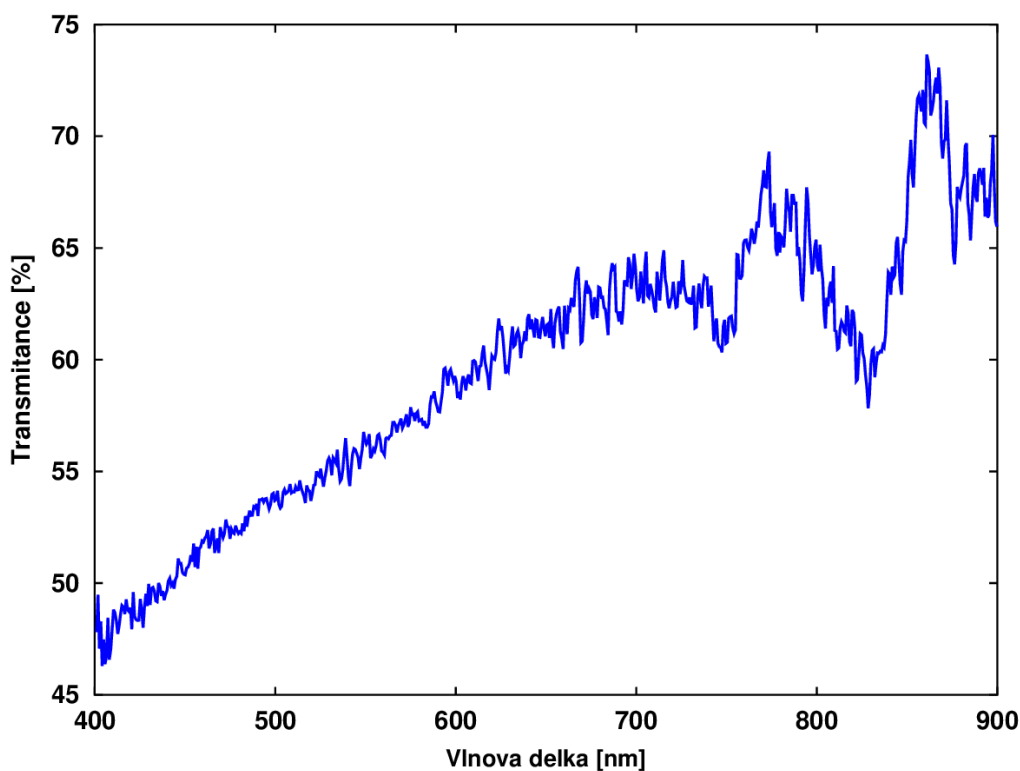


(b) Vzorek MW\_24, počáteční objem 200 ml

**Obrázek 17:** Šířka zakázaného pásu nanočástic  $\text{Fe}_{3-\xi}\text{O}_4$

Měření šířky zakázaného pásu pomocí elektrochemické metody, supluje měření volt–ampérové charakteristiky, viz obr. 17. Je patrné, že připravené nanočástice mají polovodivý charakter. V práškové podobě není možné měřit V–A charakteristiku z důvodu přechodového odporu jednotlivých nanočástic.

U optické metody měření šířky zakázaného pásu se uplatňují všechny optické přechody a vnitřní konverze. K těmto stavům se přidávají další možné přechody, a to díky narušeným povrchovým vrstvám. Výsledkem všech těchto jevů je potom spektrum záření na průchod vzorku MW\_37, viz obr. 18. Pro vzorky s jasně definovanou šířkou zakázaného pásu dochází pro kratší vlnové délky ke skokové změně absorpce. Vzorek je tzv. šedý filtr, protože míra absorpce se mění pozvolna. Srovnáním s reflektančním měřením je patrné, že se objevují na transmisi dva nepatrné píky, jeden na cca 750 nm ( $1333\text{ cm}^{-1}$ ) a druhý na cca 850 nm ( $1176\text{ cm}^{-1}$ ), kde ten druhý má ekvivalentní pozici v IR spektru v reflektanční geometrii pro podobný vzorek.



Obrázek 18: Transmisní optické spektrum vzorku MW\_37.

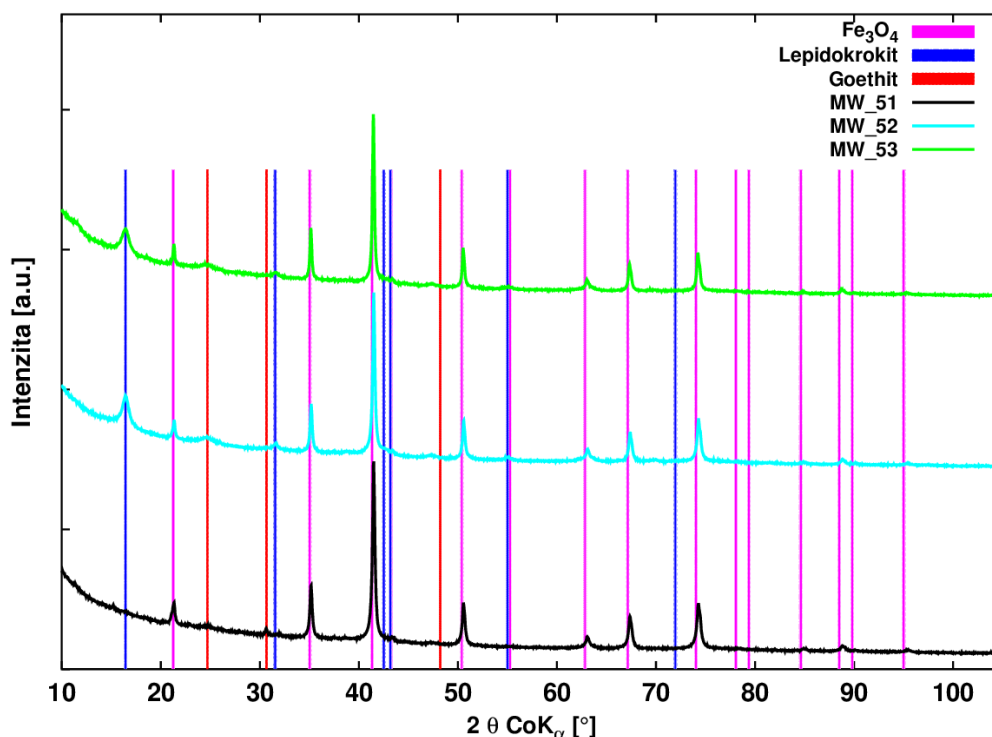
### 3.6.2 Diskuze

Zatímco elektrochemická metoda vede na přímé a jasné měření šířky zakázaného pásu, tak optická metoda na průchod dává neprůkazné výsledky. Vzorek se z pohledu optické metody chová jako tzv. „šedý filtr“. Výsledkem je, že s klesající mírou stechiometrie  $X$  je nejpravděpodobnější růst šířky zakázaného pásu. Při nalezení vhodné metody pro měření šířky zakázaného pásu bude možné jasně toto pravidlo i statisticky dokázat na větším souboru vzorků.

## 3.7 Pasivace pomocí PEG4000

### 3.7.1 Prezentování dat

Rozdíl mezi jednokrokovou přípravou (MW\_51) polymerem obalených nanočástic a dvoukrokovou přípravou (MW\_52 a MW\_53) polymerem obalených nanočástic je v přítomnosti meziproductů. Tyto meziproducty není možné eliminovat opakovaným mikrovlnným záhřevem (MW\_53). Z XRD záznamů vzorků MW\_51 až MW\_53 je patrné, že jsou tvořeny především syntetickým magnetitem. Vzorky MW\_52 a MW\_53 obsahují i  $\gamma$ -FeOOH a  $\alpha$ -FeOOH. Kvantifikace XRD záznamů je v tab. 11.



Obrázek 19: XRD záznam vzorku MW\_51 až MW\_53.

Tabulka 11: Parametry Rietveldovy analýzy vzorků MW\_51 až MW\_53 připravených s přítomností polymeru.

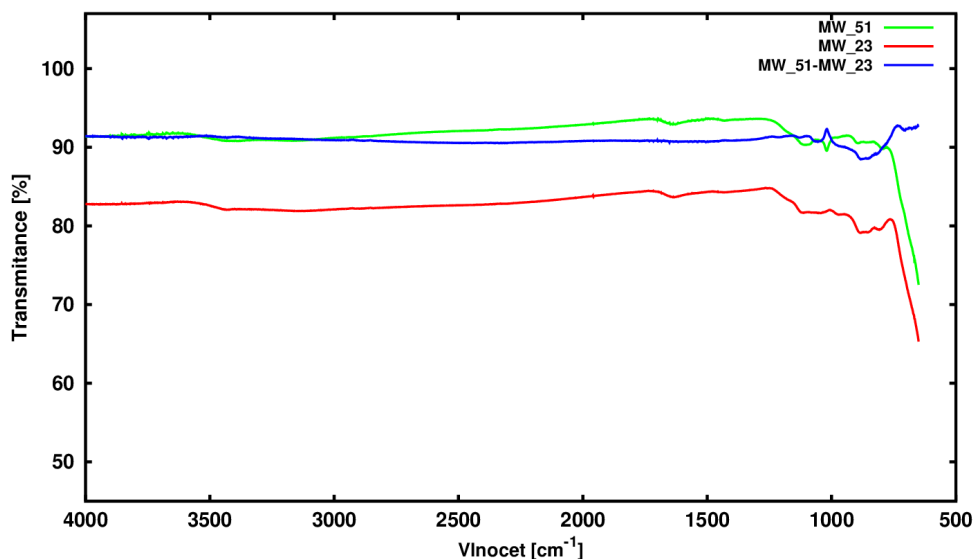
Vzorek	Fáze	Mříž. parametr [nm]	MCL [nm]	Zastopupení [hm.%]
MW_51	Magnetit	0,838	42,6	100,0 %
MW_52	Magnetit	0,838	—	89,0 %
	Goethit	1,005; 0,304; 0,464	12,5	7,5 %
	Lepidokrokit	0,319; 1,254; 0,387	—	3,5 %
MW_53	Magnetit	0,838	56,1	91,2 %
	Goethit	1,005; 0,301; 0,459	6,3	6,9 %
	Lepidokrokit	0,318; 1,255; 0,388	11,8	1,9 %

Píky, které se shodují s některými píky oxohydroxidů (MW\_51) jsou přítomny vlivem přeoxidovaného povrchu [4], případně PEG4000 přispívá kyslíkem přes vazbu. Pro potvrzení přítomnosti lepidokrokitu je podmínkou přítomnost prvního intenzivního píku, a to i při preferenční orientaci, u goethitu chybí třetí intenzivní pík. Na tento fakt ukazuje i rozdílný poměr jejich intenzit a nápadně úzká difrakce. Tyto difrakce se navíc objevují i u jednofázových vzorků, kde přítomnost oxohydroxidů nepotvrdila Mössbauerova spektroskopie. Kvantifikace Mössbauerovských spekter je v tab. 12.

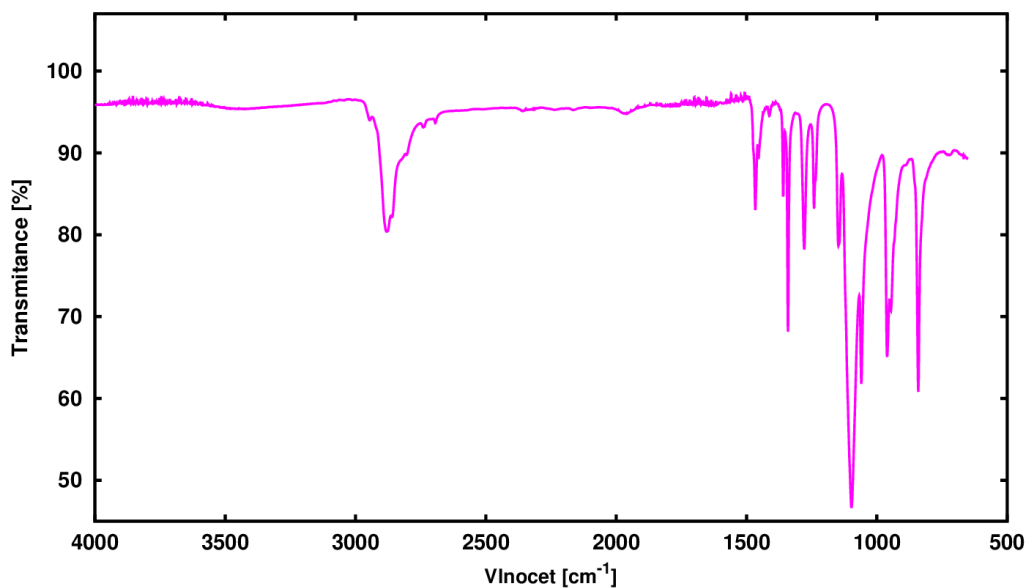
**Tabulka 12:** Parametry Mössbauerovských subspekter vzorků připravených jedнокrokovou syntézou (MW\_52 a MW\_53).

Vzorek	$\delta$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ [mm/s]	$B_{hf}$ $\pm 0,3$ [T]	RA [%]	Přiřazení
MW_52	0,31	-0,03	47,9	66,0	T-Fe(III)
	0,61	-0,03	44,9	34,0	O-Fe(II, III)
	0,45	-0,31	31,5	14	$\alpha$ -FeOOH
	0,43	0,67	—	10,5	SP-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0,54	2,1	—	6,2	$\gamma$ -FeOOH
MW_53	0,30	-0,01	47,9	68,3	T-Fe(III)
	0,62	-0,03	45,8	31,7	O-Fe(II, III)
	0,55	-0,34	31,7	8,6	$\alpha$ -FeOOH
	0,42	0,68	—	8,3	SP-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0,56	2,3	—	5,6	$\gamma$ -FeOOH

IČ spektrum vzorku MW\_51 potvrdilo, že je přítomna další látka, a to polymer. Posunutí a deformace píků je dána ovlivněním efektivní hmotnosti vibrujících atomů vlivem nanočástic a jejich velikostní distribucí. Intenzita píků v rozdílovém spektru je způsobena velmi malým množstvím navázaného polymeru. Spektrum referenčního vzorku (MW\_23), vzorku MW\_51, polymeru a rozdílové spektrum vzorku s polymerem a bez polymeru jsou na obr. 20. IČ spektrum polymeru je na obr. 21.

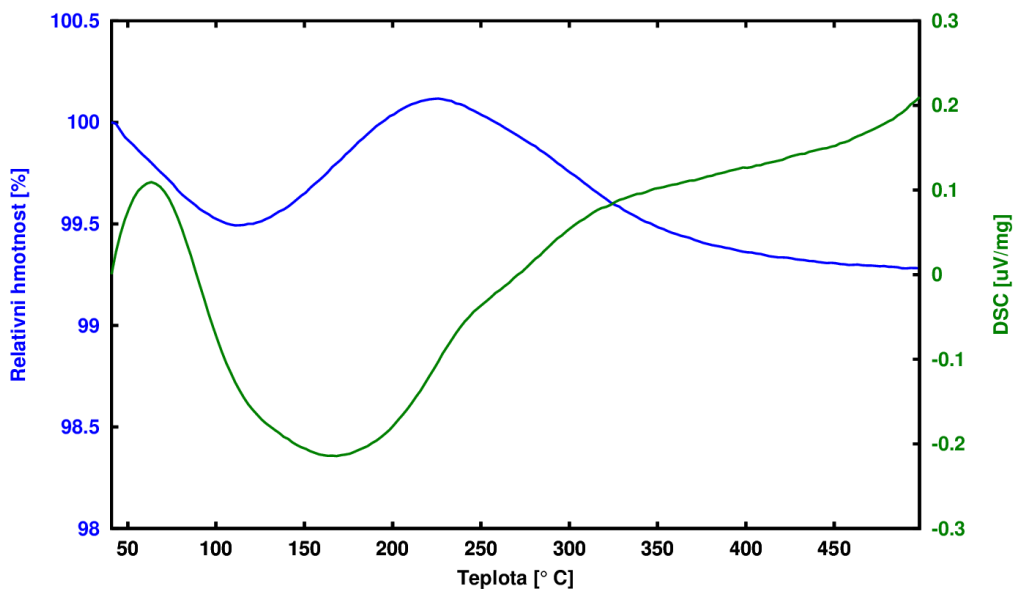


**Obrázek 20:** IČ spektrum vzorku MW\_51 a referenčního vzorku MW\_23.



Obrázek 21: IČ spektrum polymeru PEG4000.

TGA a DSC křivky naznačují, že první úbytek hmoty je dán především spalováním polymeru, který má teplotu samovznícení na 113 °C. Proces spalování je složen z počátečního endotermního procesu a následného exotermního procesu. Čím je spalovaná molekula složitější, tím je širší rozsah teplot spalování jednotlivých částí a chemických skupin této molekuly. Spalování organické molekuly potvrdil detektor odchodících plynů, který detekoval H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub>. Následný nárůst hmotnosti je dán fázovou transformací (endotermní proces) na  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Poslední úbytek hmoty je připisován pyrolýze adsorbovaných nečistot na povrchu, kdy méně stabilní látky jako voda desorbují mnohem dříve. TGA a DSC křivky vzorku MW\_51 jsou na obr. 22.



Obrázek 22: TGA a DSC křivky vzorku MW\_51.

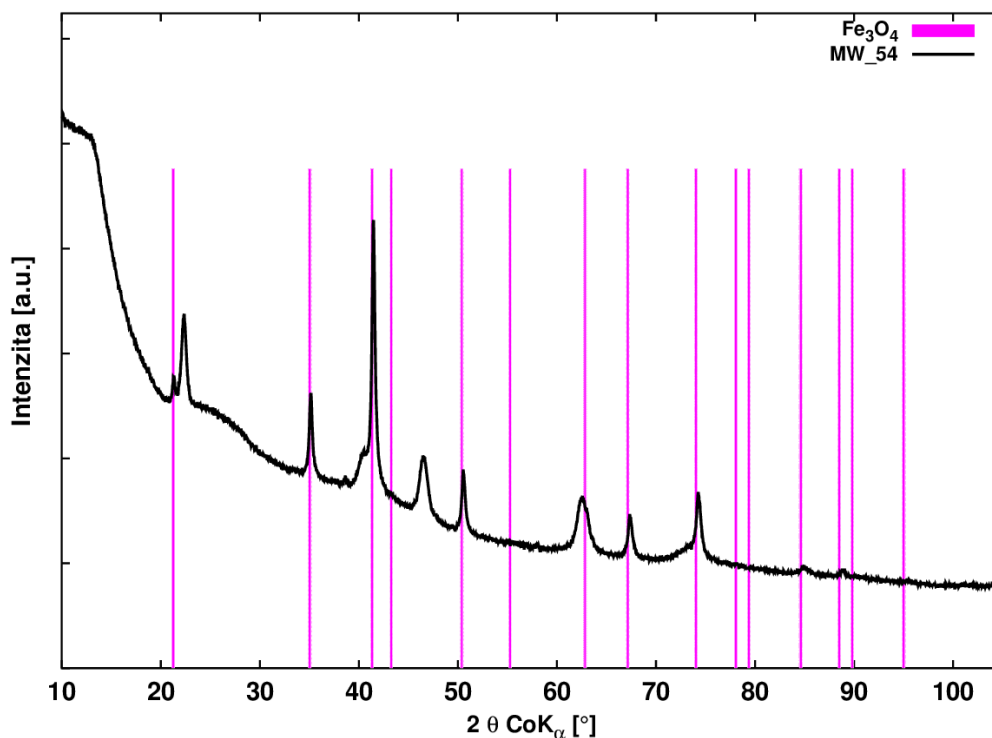
### 3.7.2 Diskuze

Připraveny byly magnetické nanočástice oxidů železa pasivované pomocí polymeru. Konkrétně byl využit PEG400. Výsledky byly podloženy IČ spektroskopii a termogravimetrií. Pasivaci oxidů železa pomocí polymeru je možné provést pouze pomocí dvoukrokové syntézy. Jednokroková syntéza vede ke stabilizaci i meziproductů (oxohydroxidů).

## 3.8 Příprava feritu hořečnatého

### 3.8.1 Presentování dat

Snaha připravit ferit hořečnatý vedla ke vzorku složeného z více fází. První fází je syntetický magnetit, další fáze je amorfni a přítomny jsou neidentifikované píky, které nepřísluší žádné fázi tvořené prvky Mg, Fe, O a H. Amorfni fáze se projevuje velmi širokým píkem, v tomto případě od zhruba 20° do 30°, viz obr. 23. Neidentifikované píky nepřísluší ani oxohydroxidům.



Obrázek 23: XRD záznam vzorku MW\_54.

### 3.8.2 Diskuze

Navržený postup pro přípravu feritu hořečnatého nevede k očekávanému složení vzorku, a proto je potřeba tento postup změnit. Vhodnějším kandidátem pro přípravu je srážení přímo iontů  $\text{Fe}^{3+}$  místo iontů  $\text{Fe}^{2+}$ . Při syntéze s ionty  $\text{Me}^{2+}$ , které nemají vyšší oxidační stupeň, je kyslík přítomný v rozpouštědle vůči těmto iontům netečný.

## Závěr

Kombinací mikrovlnného záření a srážecí metody iontů  $\text{Fe}^{2+}$  byly připraveny jednofázové nanočástice syntetického magnetitu (z pohledu Mössbauerovy spektroskopie), v některých případech obsahující superparamagnetickou frakci oxidu železitého. K těmto výsledkům jsme dospěli na základě RTG práškové difrakce a Mössbauerovy spektroskopie. Příprava jednofázového systému je podmíněna intervaly hodnot parametrů přípravy, tyto intervaly jsou dobře definovány díky této práci. Rovněž byly připravené nanočástice pasivovány polymerem PEG4000 bez přítomnosti nežádoucích meziproductů syntéz. Snaha o přípravu feritu hořečnatého se nezdařila a bude nahrazena vhodnějším postupem.

Navržená funkce pro popis velikostní distribuce je vhodným kandidátem na rozlišení mezi spontánní a řízenou tvorbou krystalů. Navržená funkce byla testována na vzorcích ovlivněných laboratorní ultrazvukovou lázní. Ukázalo se, že toto zařízení má vliv na velikostní distribuce produktů syntéz. Pozorovaný efekt je v některých případech pozitivní, ale ukázal se i negativní výsledek při použití tohoto zařízení.

Byl nalezen způsob jak popsat chemickou transformaci pomocí rovnic statistické fyziky. Platnost odvozených řešení je omezena na homogenní interakce. Tento způsob řešení bude dále rozvinut na další syntetické fáze. Dalšími syntetickými fázemi jsou reakce heterogenní, tedy interakce pevná látka/kapalina a pevná látka/plyn. Speciálním případem pak může být simulace samotné krystalizace.

Pro všechny prezentované typy vzorků byl navržen celý syntetický postup včetně možných modifikací postupů pro docílení produktů s žádanými vlastnostmi. Hlavními sledovanými vlastnostmi je stechiometrie, fázové složení, absolutní výtěžnost a velikostní distribuce. Dalšími vlastnostmi produktů jsou šířka zakázaného pásu, stabilita a přítomnost navázaného polymeru.

Zvládnutí přípravy vzorků bude testováno na již zmíněných aplikacích, které jsou nad rámec této práce. Mezi tyto aplikace patří, přímé štěpení vody nebo bioaplikace. Za zmínku stojí, že aplikace magnetických nanočástic oxidů železa jsou rozebrány v článcích [20, 21].

## Conclusion

Single phase nanoparticles of synthetic non-stoichiometric magnetite were prepared by alkalisation method of  $\text{Fe}^{2+}$  ions influenced by microwave heating. Presence of one phase was proved by Mössbauer spectroscopy. According to conditions, some samples were composed also of superparamagnetic ferric oxide. The phase composition was determined by X-ray powder diffraction and Mössbauer spectroscopy. The parameters leading synthetic procedure to single phase magnetite nanoparticles were found with respective range. Polymer coated nanoparticles were prepared without intermediate synthetic products. Synthesis of magnesium ferrite was not successful and the procedure will be modified towards better approach.

Presented function describing the size distribution was successfully tested as the indication between spontaneous transformation and transformation influenced by external device. The effect of laboratory ultrasonic bath on the size distribution of synthetic magnetite was investigated. Laboratory ultrasonic bath has mostly the positive effect, but the negative result was also presented.

The equations of the statistical physics were successfully used as a model for determination of the yield of chemical reaction. The validity of the numerical model is limited to homogenous reactions. This model will be applied to other synthetic phases. These reactions are heterogeneous interactions. These reactions are interactions between solids/liquids and solids/gases. The special case could be simulation of crystallization itself.

The synthetic procedure was designed to prepare every type of samples presented in this work. The samples could be prepared with required properties. The monitored properties of the prepared samples are the stoichiometry, the phase composition, the yield and the size distribution. Other properties of interest are the band gap and confirmed presence of polymer coating.

Prepared samples will be tested for the appropriate applications, which are beyond the scope of this thesis. The mentioned applications are for example the direct watersplitting or the selected bioapplications. The application of magnetic iron oxide nanoparticles was presented in articles [20, 21].



## Seznam použitých zdrojů

- [1] F. Cai, S. Zhang, and Z. Yuan, “Effect of magnetic gamma-iron oxide nanoparticles on the efficiency of dye-sensitized solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 22, pp. 42869–42874, 2015.
- [2] C. J. Meyer and D. A. Deglon, “Particle collision modeling — A review,” *Minerals Engineering*, vol. 24, p. 719–730, 2011.
- [3] R. I. Corp., “Magnetite / black iron oxide (fe304) powder,” 2017. <http://www.reade.com/products/magnetite-black-iron-oxide-fe304-powder>.
- [4] C. A. Gorski and M. M. Scherer, “Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mössbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review,” *American Mineralogist*, vol. 95, p. 1017–1026, 2010.
- [5] L. Cornell and U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Wiley-VCH, 2003.
- [6] A. Akbarzadeh, M. Samiei, and S. Davaran, “Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, no. 1, p. 144, 2012.
- [7] T. Ahn, J. H. Kim, H.-M. Yang, J. W. Lee, and J.-D. Kim, “Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 10, pp. 6069–6076, 2012.
- [8] M. Zhang, K. Chen, X. Chen, X. Peng, X. Sun, and D. Xue, “Crystallization of feooh via iron salts: an anion-chemoaffinity controlled hydrolysis toward high performance inorganic pseudocapacitor materials,” *CrystEngComm*, vol. 17, pp. 1917–1922, 2015.
- [9] L. Kafrouni and O. Savadogo, “Recent progress on magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia,” *Progress in Biomaterials*, vol. 5, no. 3, pp. 147–160, 2016.
- [10] Q. Lu, Y. Yu, Q. Ma, B. Chen, and H. Zhang, “2d transition-metal-dichalcogenide-nanosheet-based composites for photocatalytic and electrocatalytic hydrogen evolution reactions,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 10, pp. 1917–1933, 2016.
- [11] R. Tolouei, J. Harrison, C. Paternoster, S. Turgeon, P. Chevallier, and D. Mantovani, “The use of multiple pseudo-physiological solutions to simulate the degradation behavior of pure iron as a metallic resorbable implant: a surface-characterization study,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 19637–19646, 2016.
- [12] Q. Linhui, L. Zhanfeng, Z. Tianqi, and C. Xuejun, “Atomic-scale interactions of the interface between chitosan and fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub>,” *Colloids and Surfaces A*, vol. 419, p. 112–132, 2012.

- [13] P. H.-L. Tran, T. T.-D. Tran, T. V. Vo, and B.-J. Lee, “Promising iron oxide-based magnetic nanoparticles in biomedical engineering,” *Archives of pharmacal research*, vol. 35, no. 12, p. 2045–2061, 2012.
- [14] D. Industry, “High-resolution diffractometer / x-ray 0.0001’ — x’pert mrd,” 2017. <http://www.directindustry.com/prod/panalytical/product-25274-78324.html>.
- [15] T. U. of Warwick, “Jeol 2100 tem/stem,” 2017. <http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/research/condensedmatt/-microscopy/facilities/jeol2100/>.
- [16] RCPTM, “Katalog technik sta,” 2017. <http://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2011/02/Katalog-technik-STA.pdf>.
- [17] RCPTM, “Nabídka produktů,” 2015. <http://www.rcptm.com/cs/produkty-asluzby/nabidka-produktu/mossbauer-spectrometers/>.
- [18] T. F. S. Inc., “Nicolet™ is™ 5 ft-ir spectrometer,” 2017. <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/>.
- [19] D. Santos-Carballal, A. Roldan, R. Grau-Crespo, and N. H. de Leeuw, “A DFT study of the structures, stabilities and redox behaviour of the major surfaces of magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 39, pp. 21082–21097, 2014.
- [20] M. B. Gawande, R. Luque, and R. Zboril, “The Rise of Magnetically Recyclable Nanocatalysts,” pp. 1–3, 2014.
- [21] M. B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, A. V. Biradar, D.-l. Peng, R. Zboril, and R. S. Varma, “Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 21, pp. 7540–7590, 2015.

## Seznam použitých symbolů a zkratek

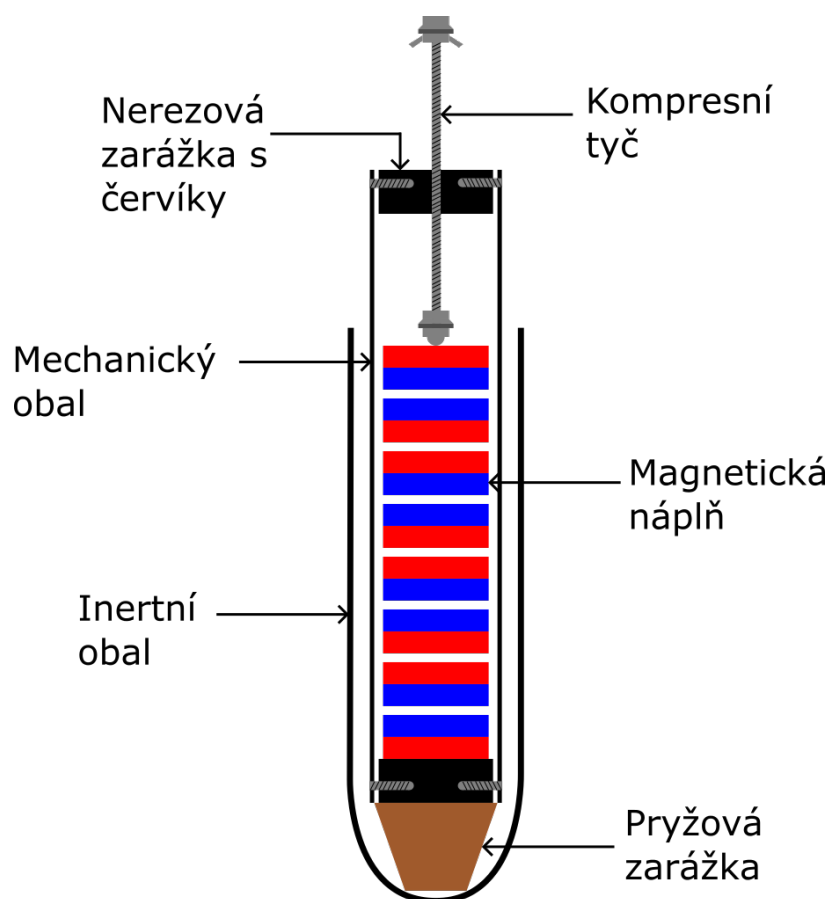
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TGA	termogravimetrická analýza
DSC	skenovací diferenciální kalorimetrie
XRD	rentgenová prášková difrakce
$n$	látkové množství
PEG	polyethylenglykol
$\delta$	izomerní posun vztažen k $\alpha$ -Fe
$\Delta E_Q$	kvadrupólové štěpení
$B_{hf}$	hyperjemné magnetické pole
RA	relativní spektrální plocha subspektra
T	tetraedrická pozice v krystalu
O	oktaedrická pozice v krystalu
o	vakance
$V$	objem
$c$	koncentrace
$m$	hmotnost
$M$	molární hmotnost
$N$	počet atomů
$\Delta G$	Gibbsova aktivační energie
$k_B$	Boltzmanova konstanta
$R$	plynová konstanta
$h$	Planckova konstanta
$k$	rychlostní konstanta
$\langle x \rangle$	první moment
$\langle x^2 \rangle$	druhý moment
$X$	míra stechiometrie
$\xi$	stechiometrický koeficient
$\sigma$	rozptyl
MCL	střední velikost koherentní domény
$a$	mřížkový parametr

# Příloha 1

## Statický magnetický separátor

Tabulka 13: Parametry použitých materiálů na výrobu statického separátoru

Komponent	Materiál	Vnější průměr [mm]	Vnitřní průměr [mm]	Délka [mm]
Mechanický obal	Nerez	16	13	350
Inertní obal	Sklo	16	—	160
Magnetická náplň	NdFeB	12	—	10
Kompresní tyč	Ocel	M6	—	300



Obrázek 24: Schéma statického separátoru naplněného magnety souhlasnými póly k sobě.

## Příloha 2

### Vlastnosti log–normální rozdělení

$$\int_0^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{(\ln x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right)}{x\sigma\sqrt{2\pi}} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{(t-x_0)^2}{2\sigma^2}\right)}{\sigma\sqrt{2\pi}} dt = 1 \quad (22)$$

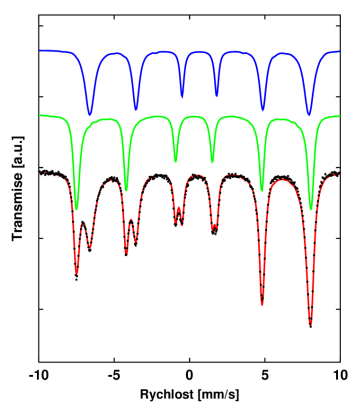
$$\begin{aligned} \langle x^n \rangle &= \int_0^{\infty} \frac{x^n \exp\left(-\frac{(\ln x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right)}{x\sigma\sqrt{2\pi}} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(nt) \exp\left(-\frac{(t-x_0)^2}{2\sigma^2}\right)}{\sigma\sqrt{2\pi}} dt = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{2n\sigma^2 - (t-x_0)^2}{2\sigma^2}\right) dt = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(t - (x_0 + n\sigma^2))^2 + 2x_0n\sigma^2 + n^2\sigma^4}{2\sigma^2}\right) dt = \quad (23) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(t - (x_0 + n\sigma^2))^2}{2\sigma^2}\right) \exp\left(2nx_0 + \frac{\sigma^2 n^2}{2}\right) dt = \\ &= \exp\left(2nx_0 + \frac{\sigma^2 n^2}{2}\right) \end{aligned}$$

$$\langle \ln(x) \rangle = \int_0^{\infty} \frac{\ln(x) \exp\left(-\frac{(\ln x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right)}{x\sigma\sqrt{2\pi}} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{t \exp\left(-\frac{(t-x_0)^2}{2\sigma^2}\right)}{\sigma\sqrt{2\pi}} dt = x_0 \quad (24)$$

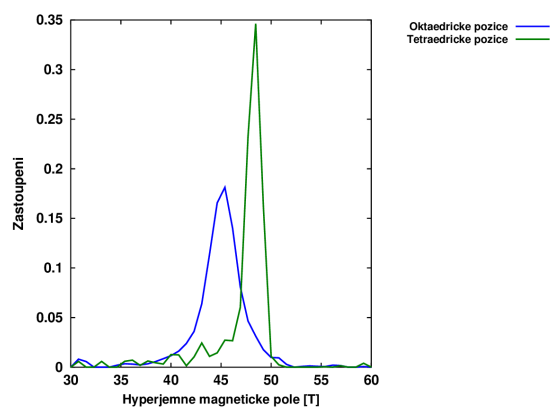
$$\begin{aligned} \langle \ln^2(x) \rangle &= \int_0^{\infty} \frac{\ln^2(x) \exp\left(-\frac{(\ln x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right)}{x\sigma\sqrt{2\pi}} dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{t^2 \exp\left(-\frac{(t-x_0)^2}{2\sigma^2}\right)}{\sigma\sqrt{2\pi}} dt = x_0^2 + \sigma^2 \quad (25) \end{aligned}$$

## Příloha 3

Mössbauerovská spektra vzorků magnetických nanočástic nad rámec spekter prezentovaných v textu

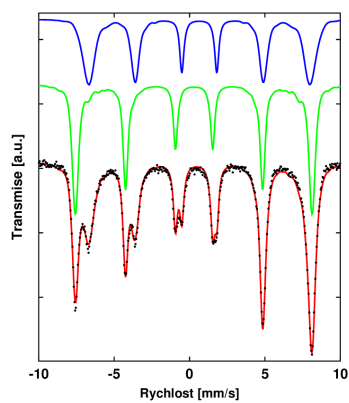


(a) Mössbauerovské spektrum.

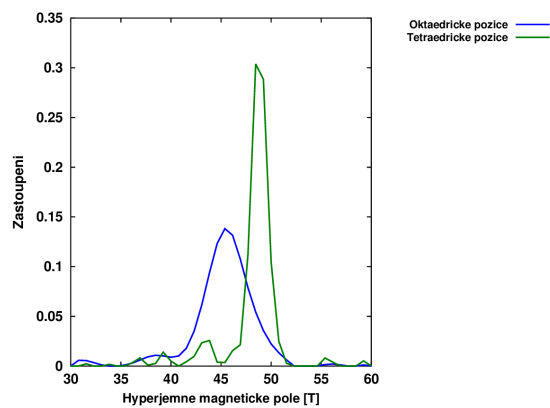


(b) Distribuce hyperjemného magnet. pole.

Obrázek 25: Vzorek MW\_23.

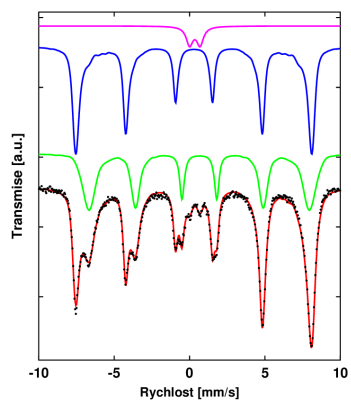


(a) Mössbauerovské spektrum.

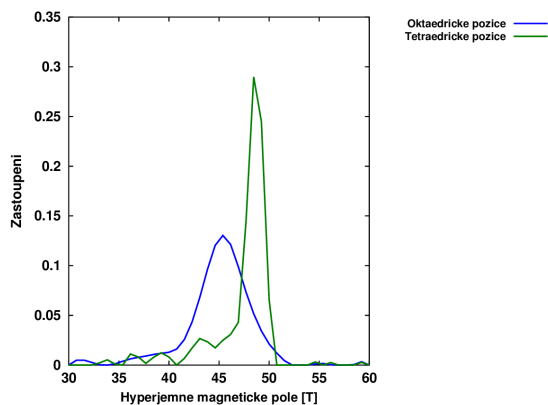


(b) Distribuce hyperjemného magnet. pole.

Obrázek 26: Vzorek MW\_24.

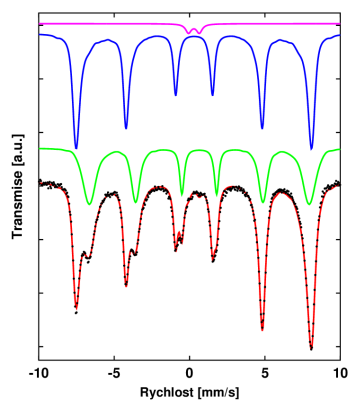


(a) Mössbauerovské spektrum.

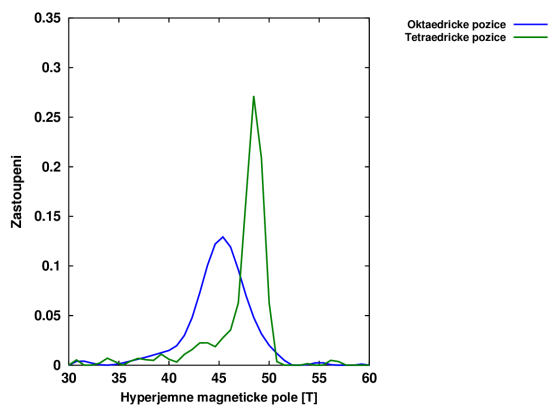


(b) Distribuce hyperjerného magnet. pole.

**Obrázek 27:** Vzorek MW\_28.

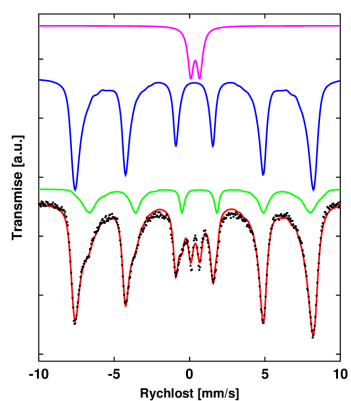


(a) Mössbauerovské spektrum.

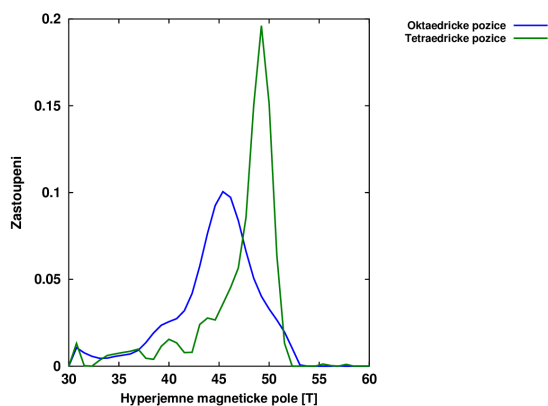


(b) Distribuce hyperjerného magnet. pole.

**Obrázek 28:** Vzorek MW\_29.

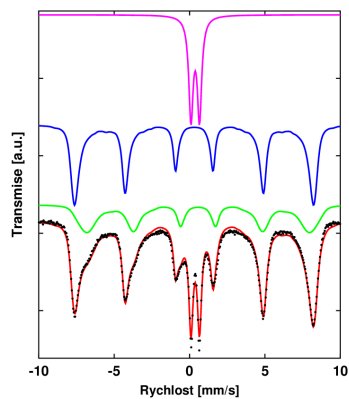


(a) Mössbauerovské spektrum.

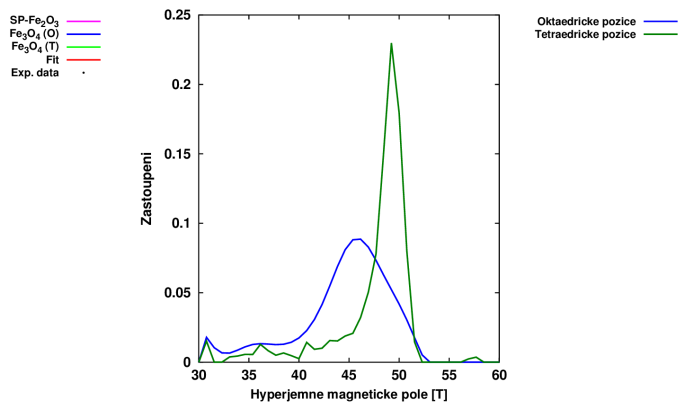


(b) Distribuce hyperjerného magnet. pole.

**Obrázek 29:** Vzorek MW\_37.

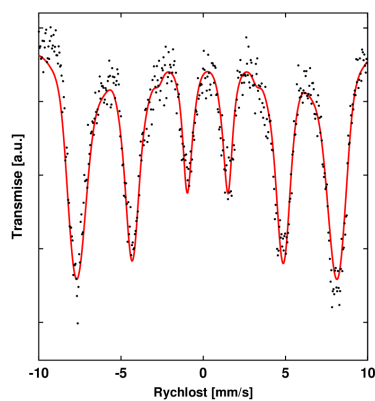


(a) Mössbauerovské spektrum.

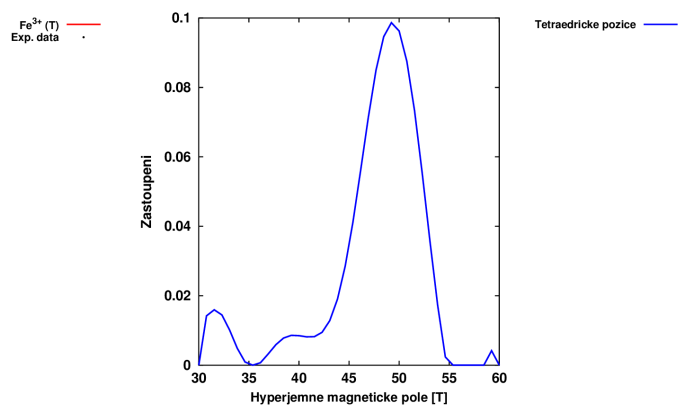


(b) Distribuce hyperjemného magnet. pole.

**Obrázek 30:** Vzorek MW\_38.

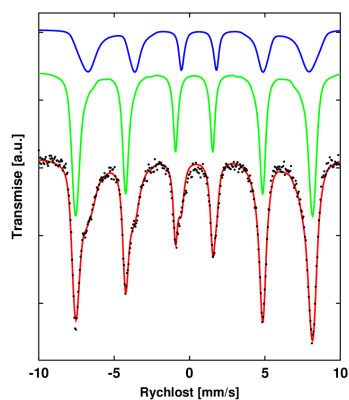


(a) Mössbauerovské spektrum.

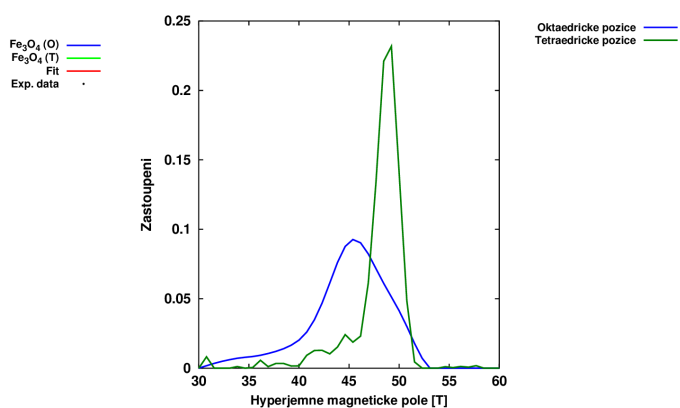


(b) Distribuce hyperjemného magnet. pole.

**Obrázek 31:** Vzorek MW\_39.



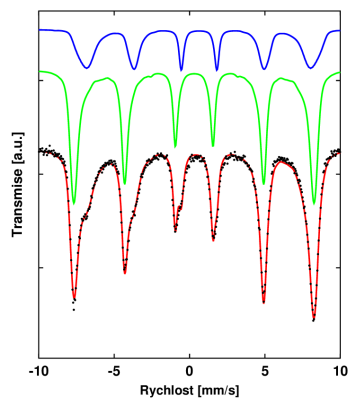
(a) Mössbauerovské spektrum.



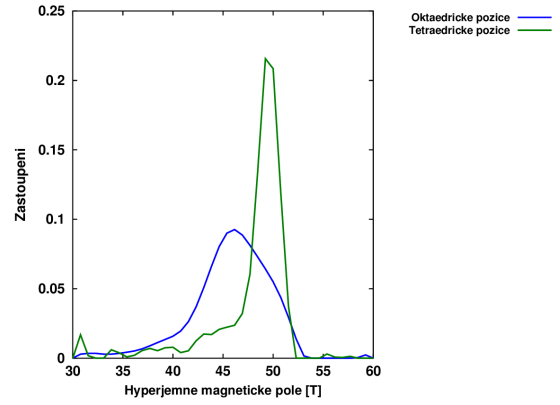
(b) Distribuce hyperjemného magnetického pole.

**Obrázek 32:** Vzorek MW\_40.



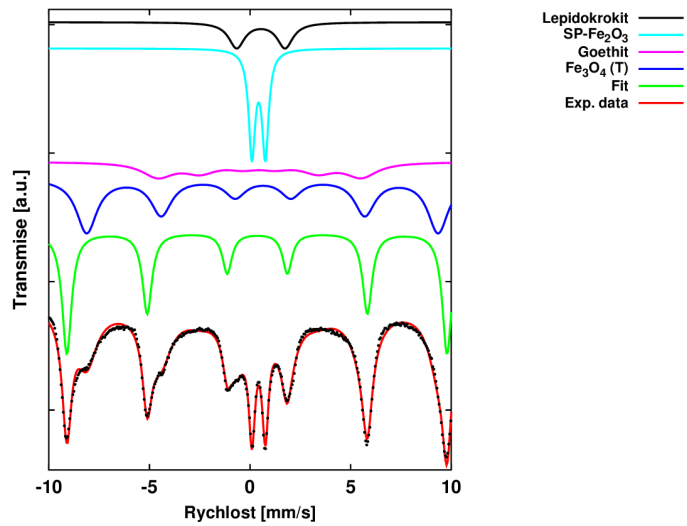


(a) Mössbauerovské spektrum.

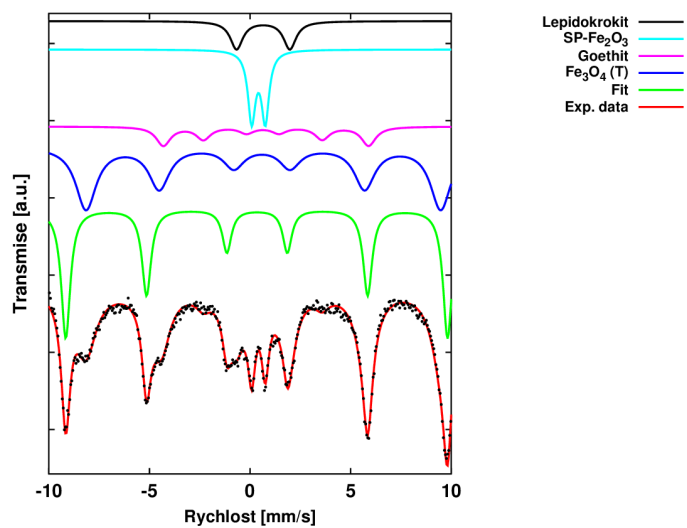


(b) Distribuce hyperjemného magnet. pole.

Obrázek 33: Vzorek MW\_41.



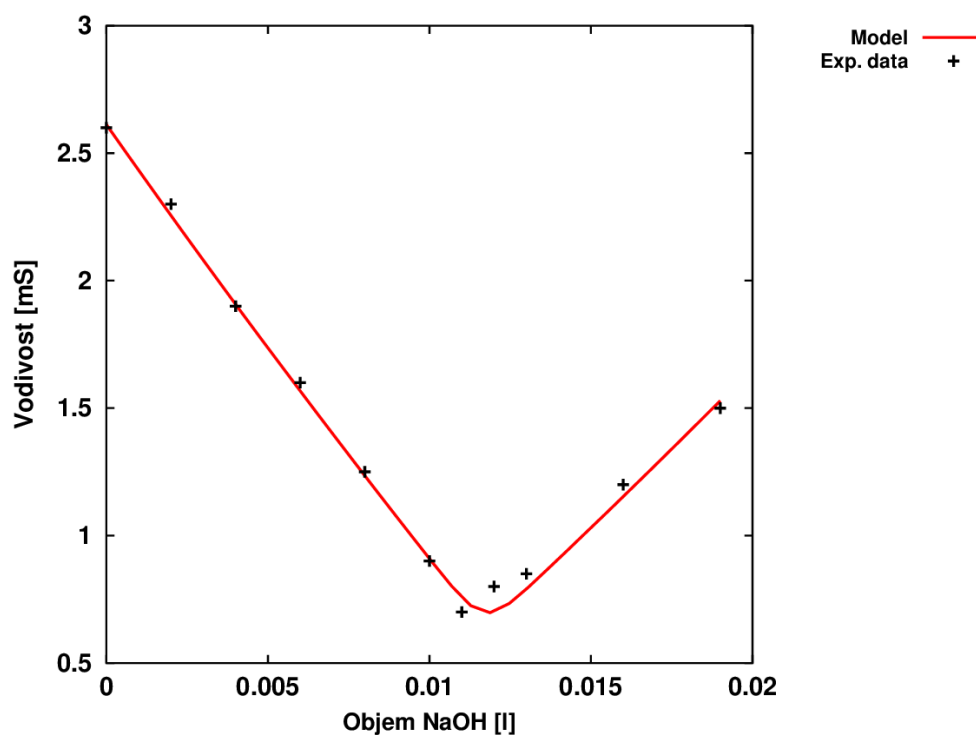
Obrázek 34: Mössbauerovské spektrum vzorku MW\_52.



Obrázek 35: Mössbauerovské spektrum vzorku MW\_53.

## Příloha 4

Prezentovaný model pro simulaci homogenní chemické reakce byl aplikován na konduktometrickou titraci. Konkrétně se jedná o titraci pomocí NaOH a titrována byla kyselina HCL. Uvažovány jsou disociace a asociace všech iontů, vodivost deionizované vody a kapacita elektrody. Pro přesnější shodu je potřeba více bodů v okolí rovnovážného bodu reaktantů. Data jsou převzata z maturitního zadání předmětu chemie v rámci systému česko–francouzských sekcí České republiky a Slovenské republiky.



Obrázek 36: Závislost vodivosti na množství přidaného hydroxidu draselného.