

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY



**Fyzikálně-chemická charakterizace
nanočásticového systému β -Fe₂O₃**

Physicochemical characterization of β -Fe₂O₃ nanoparticles

DISERTAČNÍ PRÁCE
MGR. ONDŘEJ MALINA

Školitel: doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.

Olomouc 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a že veškerá literatura je řádně citována. Dále prohlašuji, že mám většinový autorský přínos v publikacích [ii] a [vi], uvedených v seznamu autorových publikací, jejichž obsah představuje část prezentované disertační práce.

.....

V Olomouci dne 18.07.2016

Poděkování

Rád bych mockrát poděkoval svému školiteli doc. Mgr. Jiřímu Tučkovi, Ph.D., za odborné vedení, cenné rady a konzultace, které mi během doktorského studia poskytl, zejména pak za uvedení do problematiky magnetismu nanočásticových systémů a problematiky Mössbauerovy spektroskopie. Dále bych rád poděkoval konzultantovi Mgr. Janu Čudovi, Ph.D., za veškerou pomoc a cenné rady, které mi během doktorského studia poskytl, doc. RNDr. Liboru Machalovi, Ph.D., Mgr. Petru Jakubcovi, Ph.D. a Mgr. Martinu Petrovi za formální připomínky k této práci.

Mé obrovské poděkování patří mé rodině a zejména přítelkyni Denise za podporu, kterou mi po celou dobu mého studia poskytovala. Mockrát Vám děkuji a moc si toho vážím.

Seznam publikací, na nichž se autor této disertační práce podílel jako hlavní autor nebo spoluautor, za období 2012–2016 (v chronologickém pořadí)

- [i] P. Novak, J. Pechousek, **O. Malina**, J. Navarik, L. Machala, Liquid Nitrogen Cryostat for the Low-Temperature Mossbauer Spectra Measurements, MOSSBAUER SPECTROSCOPY IN MATERIALS SCIENCE - 2014, 1622, str. 67-71 (2014).
- [ii] **O. Malina**, J. Kaslik, J. Tucek, J. Cuda, I. Medrik, R. Zboril, Thermally-Induced Solid State Transformation of beta-Fe₂O₃ Nanoparticles in Various Atmospheres, MOSSBAUER SPECTROSCOPY IN MATERIALS SCIENCE - 2014, 1622, str. 89-96 (2014).
- [iii] J. Cuda, T. Kohout, J. Tucek, J. Filip, **O. Malina**, M. Krizek, R. Zboril, In-Field Fe-57 Mossbauer Spectroscopy below Spin-Flop Transition in Powdered Troilite (FeS) Mineral, MOSSBAUER SPECTROSCOPY IN MATERIALS SCIENCE - 2014, 1622, str. 8-11 (2014).
- [iv] T. Kohout, J. Cuda, J. Filip, D. Britt, T. Bradley, J. Tucek, R. Skala, G. Kletetschka, J. Kaslik, **O. Malina**, K. Siskova, R. Zboril, Space weathering simulations through controlled growth of iron nanoparticles on olivine, ICARUS, 237, str. 75-83 (2014).
- [v] M. Magro, R. Campos, D. Baratella, G. Lima, K. Hola, C. Divoky, R. Stollberger, **O. Malina**, C. Aparicio, G. Zoppellaro, R. Zboril, F. Vianello, A Magnetically Drivable Nanovehicle for Curcumin with Antioxidant Capacity and MRI Relaxation Properties, CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL, 20, str. 11913-11920 (2014).
- [vi] **O. Malina**, J. Tucek, P. Jakubec, J. Kaslik, I. Medrik, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, A. Namai, S. Ohkoshi, R. Zboril, Magnetic ground state of nanosized beta-Fe₂O₃ and its remarkable electronic features, RSC ADVANCES, 5, str. 49719-49727 (2015).
- [vii] A. Mokdad, K. Dimos, G. Zoppellaro, J. Tucek, J. A. Perman, **O. Malina**, K. K. Andersson, K. K. R. Datta, J. P. Froning, R. Zboril, The non-innocent nature of graphene oxide as a theranostic platform for biomedical applications and its reactivity towards metal-based anticancer drugs, RSC ADVANCES, 5, str. 76556-76566 (2015).
- [viii] I. Sabikoglu, L. Parali, **O. Malina**, P. Novak, J. Kaslik, J. Tucek, J. Pechousek, J. Navarik, O. Schneeweiss, The effect of neodymium substitution on the structural and magnetic properties of nickel ferrite, PROGRESS IN NATURAL SCIENCE-

MATERIALS INTERNATIONAL, 25, str. 215-221 (2015).

[ix] M. Kolar, P. Novak, K. Siskova, L. Machala, **O. Malina**, J. Tucek, V. K. Sharma, R. Zboril, Impact of inorganic buffering ions on the stability of Fe(VI) in aqueous solution: role of the carbonate ion, PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 18, str. 4415-4422 (2016).

[x] P. Slovak*, **O. Malina***, J. Kaslik, O. Tomanec, J. Tucek, M. Petr, J. Filip, G. Zoppellaro, R. Zboril, Zero-Valent Iron Nanoparticles with Unique Spherical 3D Architectures Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment, ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING, 4, str. 2748-2753 (2016).

* Sdílené autorství.

[xi] E. Bonaiuto, M. Magro, D. Baratella, P. Jakubec, E. Sconcerle, M. Terzo, G. Miotto, A. Macone, E. Agostinelli, S. Fasolato, R. Venerando, G. Salviulo, **O. Malina**, R. Zboril, F. Vianello, Ternary Hybrid γ -Fe₂O₃/Cr-VI/Amine Oxidase Nanostructure for Electrochemical Sensing: Application for Polyamine Detection in Tumor Tissue, CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL, 22, str. 6846-6852 (2016).

[xii] M. Magro, D. E. Moritz, E. Bonaiuto, D. Baratella, M. Terzo, P. Jakubec, **O. Malina**, K. Cepe, G. M. F. de Aragao, R. Zboril, F. Vianello, Citrinin mycotoxin recognition and removal by naked magnetic nanoparticles, FOOD CHEMISTRY, 203, str. 505-512 (2016).

Prezentace na konferencích

1. Ústní prezentace:

International Conference Mössbauer Spectroscopy in Material Science – MSMS 2014, Hlohovec U Břeclavi, 26.–30. května 2014: „***Thermally-Induced Solid State Transformation of beta-Fe₂O₃ Nanoparticles in Various Atmospheres***“.

Studentská vědecká soutěž O cenu děkana, 5. května 2016: „***Crystal structure driven electrochemistry of iron oxide nanoparticles – superior sensing properties of nanohematite in hydrogen peroxide detection***“, celkové 3. místo.

2. Posterová prezentace:

The International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2013), Opatija, Chorvatsko, 1.–6. září 2013, „***Zero-Field and In-Field ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy of β-Fe₂O₃ Nanoparticles Prepared by Solid State Reaction***“.

The Space Weathering of Airless Bodies: An Integration of Remote Sensing Data, Laboratory Experiments and Sample Analysis Workshop, Hosuton, USA, 2.–4. listopadu, 2015: „***Methodology of Space Weathering Simulation and Its Application on Olivine and Pyroxene Samples***“.

The 47th Meeting of the AAS Division for Planetary Sciences, Washington, DC, USA, 8.–13. listopadu, 2015: „***Methodology of Space Weathering Simulation and Its Application on Olivine and Pyroxene Samples***“.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Mgr. Ondřej Malina
Název práce:	Fyzikálně-chemická charakterizace nanočásticového systému β -Fe ₂ O ₃
Typ práce:	Disertační práce
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky, UP v Olomouci
Vedoucí práce:	doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.
Rok obhajoby:	2016
Počet stran:	98 (včetně příloh)
Počet příloh:	2
Jazyk:	Čeština

Abstrakt

Práce je zaměřena na komplexní fyzikálně-chemickou charakterizaci vzácné fáze, β -Fe₂O₃. Pomocí experimentálních technik přítomných v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů je detailně prozkoumáno magnetické chování této fáze a potvrzena čistota připravených nanočástic.

V hlavní části této práce se věnuju popisu mössbauerovských spekter naměřených při různých teplotách a při různých hodnotách vnějšího magnetického pole. Je zde také navržen základní magnetický stav této fáze a pomocí elektrochemických měření navržena možná budoucí aplikace. V další části jsou nanočástice β -Fe₂O₃ vystaveny teplotním transformacím v různých okolních atmosférách a výsledné produkty jsou charakterizovány pomocí rentgenové práškové difrakce a ⁵⁷Fe Mössbauerovy spektroskopie.

V závěrečné části se věnuju charakterizaci a využití vzácného Haagova karbidu vznikajícího transformacemi nanočástic β -Fe₂O₃ v atmosféře oxidu uhelnatého.

Bibliographic identification

Author:	Mgr. Ondřej Malina
Type of thesis:	Dissertation thesis
Title of thesis:	Physicochemical characterization of β -Fe ₂ O ₃ nanoparticles
Department:	Department of Experimental Physics, UP in Olomouc
Supervisor:	doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.
The year of presentation:	2016
Number of pages:	98 (including appendices)
Number of appendices:	2
Language:	Czech

Abstract

The thesis is focused on the complex physicochemical characterization of the rare phase, β -Fe₂O₃. Using the experimental equipment from Regional center of advanced technologies and materials we were able to explore the magnetic behavior as well as the purity of prepared nanoparticles.

The main part of the thesis is devoted to description of ⁵⁷Fe Mössbauer spectra measured at various temperatures and/or in the presence of the external magnetic fields. Based on the ⁵⁷Fe Mössbauer spectra we have also suggested the ground magnetic state and using the electrochemical measurements, we have proposed the possible future applications. In the next part of the thesis we explored the thermal transformations of β -Fe₂O₃ nanoparticles in various ambient atmospheres and subsequently, characterized the resulting products by X-ray powder diffraction and by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy.

In the final section we characterized very rare phase of Haag carbide, which was prepared by solid state thermal transformation of β -Fe₂O₃ nanoparticles in the presence of carbon monoxide.

Obsah

1. Úvod.....	9
2. Nehydratované formy oxidů železa.....	12
2.1 ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie a magnetizační měření.....	12
2.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	13
2.3 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	15
2.4 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	17
2.5 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	20
2.5.1 Syntéza nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	21
3. Komplexní charakterizace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – experimentální část.....	23
3.1 Velikostní, strukturní a magnetická charakterizace.....	23
3.2 Magnetická měření.....	25
3.3 AC měření.....	28
3.4 Tepelná kapacita.....	29
3.5 ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie.....	31
3.6 ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie ve vnějších magnetických polích.....	39
3.7 Neutronová prášková difrakce.....	43
3.8 Cyklická voltametrie.....	46
4. Teplotní transformace fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	49
4.1 Transformace v oxidační atmosféře syntetického vzduchu (O_2).....	53
4.2 Transformace v redukční atmosféře (H_2).....	54
4.3 Transformace v inertní atmosféře (N_2).....	56
4.4 Transformace v CO_2 atmosféře.....	59
5. Transformace fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v CO atmosféře.....	63
5.1 Elektrochemické vlastnosti nanočástic Haagova karbidu.....	68
6. Závěr.....	72
Literatura.....	74
Seznam příloh.....	80

1. Úvod

Nanotechnologie jako vědní obor zažívají v posledních několika letech obrovský „boom“ díky vzniku mnoha nových materiálů, které nacházejí uplatnění v rozličných technologických, medicínských, či bioinženýrských aplikacích. Unikátní vlastnosti nanočástic jsou důsledkem kvantového omezení pohybu elektronů a zvýšeného počtu atomů na povrchu. V důsledku těchto jevů, příznačně označovaných jako jevy spojené s konečným rozměrem (kvantové jevy) a povrchové jevy, se nanočástice chovají diametrálně odlišně v porovnání se svými makroskopickými protějšky. Tyto změny se projevují zejména novými fyzikálními, chemickými, popřípadě biologickými vlastnostmi, které z nanočástic vytvářejí nové unikátní materiály.

Mezi nejvíce využívané látky v nanomateriálovém výzkumu patří nanomateriály na bázi uhlíku, zejména pak uhlíkové nanotrubičky, fullereny, popřípadě dvoudimenzionální systémy jako grafen atd.¹⁻³ Tyto materiály jsou jedinečné svými mechanickými, fyzikálními i chemickými vlastnostmi, nacházející uplatnění především v moderních technologických oblastech elektroniky, spojených s vývojem nových polovodičových součástek pro nové typy displejů, pamětí i počítačových procesorů.² Využití uhlíkových nanomateriálů lze nalézt i v jiných oblastech, například při výrobě nepromokavé úpravy textilu, případně v lékařství.^{4,5} Dalšími materiály, které se hojně využívají v nanomateriálovém odvětví, jsou materiály na bázi nanočástic stříbra. Tyto materiály vykazují jak antimikrobiální, tak antibakteriální aktivitu a lze je proto využít ve zdravotnictví, veterinářství, popřípadě v kosmetice.⁶⁻⁸ Skupinu velmi využívaných nanomateriálů uzavírají v neposlední řadě oxidy železa.⁹⁻¹¹ V současné době rozlišujeme 16 hydratovaných a nehydratovaných forem oxidů železa, kdy mluvíme zejména o oxidech, hydroxidech a oxy-hydroxidech, souhrnně označovaných jako oxidy železa, kde se železo může vyskytovat buď ve trojmocném stavu [Fe(III)], popřípadě ve stavu dvojmocném [Fe(II)]. Výjimku, kde je železo přítomno v obou stavech současně, pak představuje materiál Fe_3O_4 , mineralogicky známý jako magnetit.

Z praktického hlediska jsou v předkládané disertační práci popisovány pouze trojmocné formy oxidů železa. Trojmocné oxidy železa řadíme mezi polymorfní sloučeniny, což znamená, že mohou existovat v různých krystalových strukturách, které vykazují izomorfismus (tzn., mají stejný chemický vzorec), ale liší se ve formě krystalografického uspořádání. Různé krystalografické struktury jsou poté zodpovědné za rozdílné chování těchto látek, řídí jejich fyzikálně-chemické vlastnosti a dělají z nich tak unikátní materiály.

Předmětem předkládané disertační práce jsou právě tyto aplikačně významné nanomateriály, a především pak příprava a charakterizace vzácné formy trojmocného polymorfu oxidu železitého, β -Fe₂O₃. Předkládaná disertační práce je rozdělena do dvou základních částí. Náplní první části je stručný přehled o polymorfech oxidu železitého a jejich nejčastějším využití. Druhá, experimentální část je psána formou volného komentáře k souboru tří odborných článků, na nichž se autor podílel jako první autor. Tyto odborné práce byly publikovány nebo jsou v přípravě pro publikaci v prestižních zahraničních časopisech a jsou součástí předkládané disertační práce. První článek (Malina et al. 2015, RSC Advances)¹² se věnuje detailní mössbauerovsko-magnetické charakterizaci fáze β -Fe₂O₃ a na základě těchto dat je navržen základní magnetický stav této fáze. Druhý článek (Malina et al. 2014, AIP Conference Proceedings)¹³ popisuje teplotní transformační mechanismy fáze β -Fe₂O₃ vystaveného různým okolním atmosférám a detailně charakterizuje vznikající produkty pomocí ⁵⁷Fe Mössbauerovy spektroskopie. Třetí článek vznikající v návaznosti na předchozí, je připraven k odeslání do redakce prestižního světového periodika a věnuje se popisu syntézy, fyzikálně-chemických vlastností a aplikaci vzácné fáze Haagova karbidu (χ -Fe₅C₂) vznikající teplotní transformací nanočástic β -Fe₂O₃ v CO atmosféře.

2. Nehydratované formy oxidů železa

Předtím než se dostaneme k popisu fyzikálně-chemických vlastností fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, představíme si ve zkratce také další tři krystalové modifikace doplňující skupinu oxidů železitého. Jelikož je představovaná disertační práce koncipovaná především s důrazem kladeným na magnetické vlastnosti a mössbauerovskou charakterizaci, budou jednotlivé polymorfy Fe_2O_3 uvedeny zejména z tohoto hlediska. Pro připomenutí je stručná charakterizace těchto technik uvedena níže.

2.1 ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie a magnetizační měření

Experimentální techniky ke studiu magnetických vlastností materiálů můžeme rozdělit na základě charakteru magnetického chování, které studujeme, na makroskopické, či lokální techniky. Zástupcem lokální techniky, kdy nahlížíme na mikroskopické okolí zkoumaného atomu, je ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie, zatímco mezi globální techniky charakterizující makroskopickou globální magnetickou odpověď zkoumaného vzorku patří magnetometry.

Mössbauerova spektroskopie je založena na Mössbauerově jevu,¹⁴ který představuje jev bezodrazové rezonanční interakce fotonů γ -záření s jádrem, je-li energie emitovaného (absorbovaného) fotonu záření přesně rovna energii příslušného jaderného přechodu. Pomocí této metody jsme schopni velmi citlivě měřit energie jaderných energetických hladin a monitorovat tak jejich změny vznikající v důsledku interakce mezi jádrem a okolními elektrony. Tyto různé interakce, známé jako hyperjemné interakce elektromagnetické povahy, jejich časové závislosti a závislosti na jakémkoliv pohybu mössbauerovsky aktivního jádra se zrcadlí v mössbauerovském spektru. Mezi nejvýznamnější parametry mössbauerovského spektra patří izomerní posun, kvadrupólové štěpení, magnetické štěpení, relativní intenzity a šířka absorpční čáry.^{14–16} Interpretací těchto parametrů jsme schopni získat informace o vnitřních elektrických a magnetických polích zkoumané látky, o struktuře krystalů, teplotách magnetických přechodů, charakteru vazby, elektronegativitě, kovalenci, valenčním a spinovém stavu či mechanismu fázových přechodů. Z pohledu Mössbauerovy spektroskopie tudíž zkoumané jádro vystupuje jako „sonda“ svého okolí.¹⁴

Další možností ke studiu magnetických vlastností materiálů je využití klasických magnetizačních přístrojů (tzv. magnetometrů). Každý materiál je charakterizován magnetizací M , která je definována jako vektorový součet všech jednotlivých magnetických momentů μ_i atomů v látce normovaný jejím objemem V , popřípadě hmotností m . V porovnání

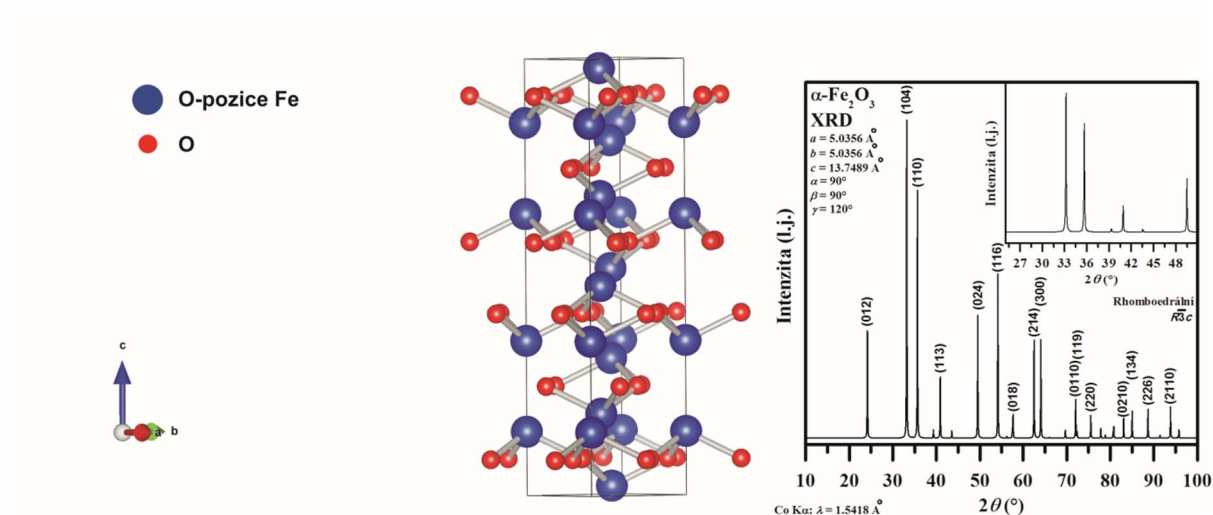
s Mössbauerovou spektroskopií tedy dostáváme globální (makroskopickou) informaci o zkoumaném materiálu, protože detekovaný signál představuje magnetizaci zprůměrovanou přes všechny magneticky aktivní pozice atomů v rámci studované látky. Z hlediska principu měření magnetizace materiálu dělíme experimentální techniky do tří základních skupin:^{17,18} (a) magnetizační metody založené na elektromagnetické indukci, (b) magnetizační metody založené na měření síly v důsledku magnetického pole a (c) magnetizační metody založené na měření změn různých fyzikálních vlastností materiálu v přítomnosti magnetického pole.

Jelikož všechna měření, jejichž data jsou v disertační práci autora předkládána, využívala především metody založené na elektromagnetické indukci, představíme si ve zkratce pouze tuto skupinu experimentálních technik. Mezi nejcitlivější zástupce této kategorie patří magnetometr založený na supravodivé kvantové interferenci (tj. Superconducting QUantum Interference Device – SQUID), který umožňuje detekovat magnetické pole v řádu 10^{-14} T.¹⁹ Princip SQUIDu je založen na tzv. Josephsonově jevu.²⁰ Tento jev využívá přechodu supravodič – izolant – supravodič, kde lze díky kvantovému tunelování Cooperových párů měřit velmi malé rozdíly napětí. V experimentálním uspořádání je SQUID konstruován jako tzv. gradiometr, kdy měříme rozdíl v magnetické indukci v oblasti prostoru bez vzorku a pak následně se vzorkem magnetického materiálu (tj. vsunutí vzorku do měřené oblasti vyvolá změnu magnetické indukce, která indukuje proud ve snímací cívce obklopující tuto oblast).¹⁴

V následujících řádcích si ve stručnosti uvedeme základní fyzikálně-chemické vlastnosti o čtyřech známých polymorfech Fe_2O_3 .

2.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

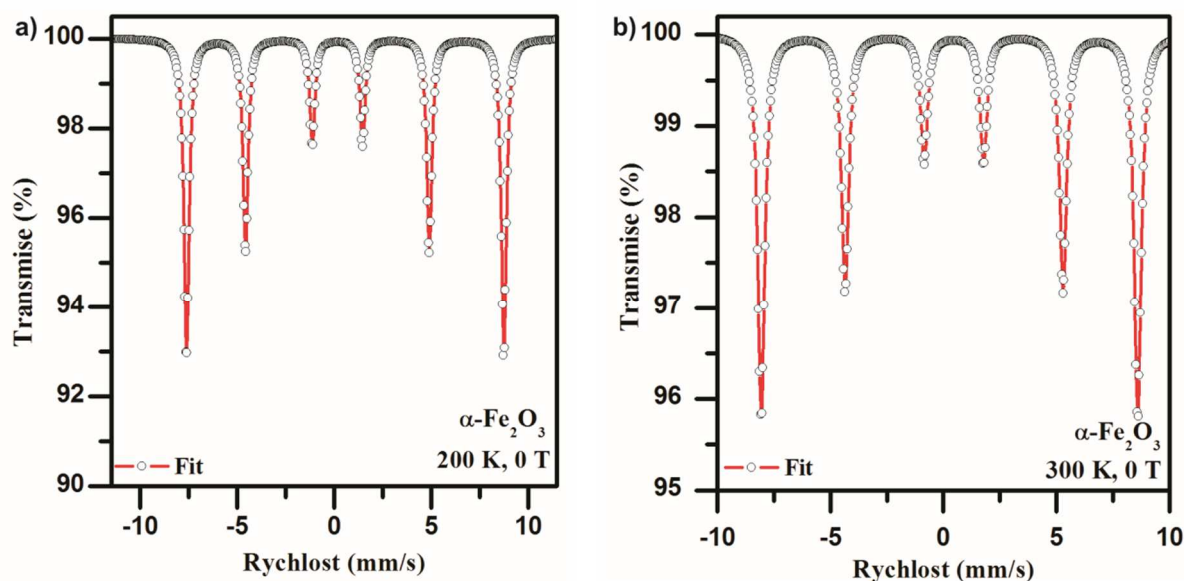
Tato forma oxidu železitého patří mezi nejstarší známé minerály a nejrozšířenější formu Fe_2O_3 vůbec. Vyskytuje se ve velké míře v přírodě a velmi často je označována jako hematit, popřípadě starším českým názvem krevel. Z termodynamického hlediska je hematit nejstabilnější fází oxidu železitého a velmi často je také konečným produktem různých teplotních transformací ať už železnatých, či železitých sloučenin, stejně jako finálním produktem vzájemně teplotně indukovaných transformací oxidů železa.^{10,11} $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vykazuje rhomboedrickou krystalovou strukturu s jednou kationtovou oktaedrickou pozicí Fe^{3+} . Detailnější krystalografická data lze nalézt v Tabulce 1. Ionty kyslíku vytvářejí v základní buňce hexagonálně uzavřenou mříž a nechávají tak 1/3 oktaedrických pozic vakantních (viz. obrázek 1).^{10,11}



Obrázek 1. Krystalová struktura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, vytvořená v programu VESTA. V pravé části obrázku difrakční záznam z rentgenové práškové difrakce se zobrazením nejvýznamnějších difrakčních rovin. O-pozice značí oktaedrické pozice, O patří kyslíku

Z hlediska magnetických vlastností patří hematit při pokojové teplotě mezi slabá feromagnetika a do magneticky neuspořádaného paramagnetického stavu přechází nad Néelovou teplotou (T_N) ~ 965 K. Další významnou teplotou u fáze $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je Morinova teplota (T_M , okolo ~ 260 K), kdy dochází vlivem soutěžení mezi silnou magnetickou dipolární anizotropií a lokální iontovou anizotropií k překlopení spinu o 90° a hematit se tak pod T_M chová jako antiiferomagnetikum.^{21–23} Morinova teplota může nabývat různých hodnot v závislosti na řadě parametrů. Mezi nejzásadnější parametry potom patří velikost a morfologie částic, přítomnost vakancí či strukturních poruch, kationtové substituce, tlak nebo přítomnost vnějšího magnetického pole.¹⁰

Přítomnost spinové reorientace lze monitorovat také pomocí změn hyperjemných parametrů v mössbauerovském spektru. Mössbauerovské spektrum změřené pod teplotou Morinova přechodu (obrázek 2a) se skládá z jednoho sextetu s následujícími hyperjemnými parametry $\delta = 0,37$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,40$ mm/s a $B_{hf} = 50,9$ T, zatímco spektrum naměřené nad teplotou Morinova přechodu (obrázek 2b) má hyperjemné parametry $\delta = 0,37$ mm/s, $\Delta E_Q = -0,21$ mm/s a $B_{hf} = 51,7$ T. Z těchto dat je na první pohled patrná změna parametru kvadrupólového štěpení zrcadlící změnu lokálního okolí mössbauerovsky aktivního atomu.

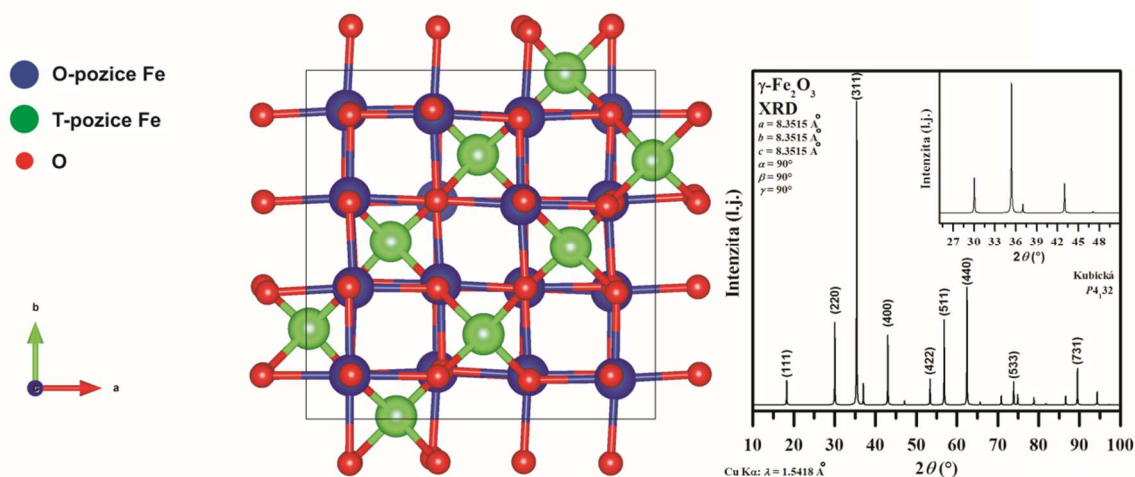


Obrázek 2. Ilustrační mössbauerovská spektra $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: a) pod teplotou T_M , b) nad teplotou T_M

Praktické využití nanočástic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je limitováno v důsledku malého magnetického momentu, ale i tak se hematit používá v různých odvětvích jako například v katalýze,^{24–26} mineralogii a biologii.¹¹ Nanokrystalické filmy tvořené z nanočástic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dále nacházejí uplatnění jako velmi účinné elektrody v solárních celách, souhrnně označovaných jako Grätzelovy cely.^{27–29}

2.3 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

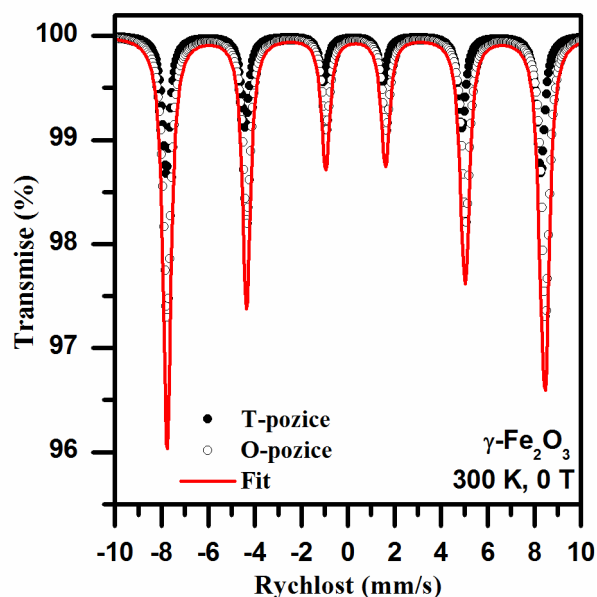
Také tuto strukturní modifikaci Fe_2O_3 lze běžně nalézt v přírodě a je známá jako minerál maghemit. Z pohledu krystalové struktury se jedná o inverzní spinel s kubickou symetrií, kde se ionty Fe^{3+} nacházejí ve dvou neekvivalentních kationtových pozicích. Hodnoty mřížkového parametru a bodová krystalografická grupa jsou uvedeny v Tabulce 1. Strukturní složení fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ odpovídá vzorci AB_2O_4 , kde A jsou tetraedrické pozice (T), zatímco B jsou oktaedrické pozice (O). Z důvodu přebytku železitých kationtů dochází u $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ke vzrůstu kladného náboje, což je kompenzováno vznikem vakancí (zejména v oktaedrických pozicích).^{10,11,30} Elementární buňka (obrázek 3) je tedy tvořena 32 anionty O^{2-} , 8 kationty Fe^{3+} v tetraedrických pozicích, 13 $\frac{1}{3}$ kationty Fe^{3+} v oktaedrických pozicích a 2 $\frac{2}{3}$ vakancí v oktaedrických pozicích.



Obrázek 3. Krystalová struktura $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, vytvořená v programu VESTA. V pravé části obrázku difrakční záznam z rentgenové práškové difrakce se zobrazením nejvýznamnějších difrakčních rovin. O-pozice jsou oktaedrické pozice, T-pozice jsou tetraedrické pozice a O je kyslík

Inverzní spinelová struktura se skládá ze dvou podmříží, tvořených atomy Fe v tetraedrických (T) a oktaedrických (O) pozicích s antiparalelním uspořádáním magnetických momentů, což dává za vznik ferimagnetickému chování fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Takovéto magnetické chování je výsledkem silné antiferomagnetické super-výměnné interakce mezi Fe^{3+} ionty v O a T pozicích (mezi mřížkové interakce) a slabých super-výměnných T–T a O–O interakcí (interakce uvnitř mřížky).³⁰ Teplotu přechodu do magneticky neuspořádaného stavu není možné pro maghemit přesně experimentálně určit z důvodu teplotní nestability této fáze a jejímu přechodu na hematit. Různými teoretickými extrapolacními metodami byla stanovena v rozmezí $T_c = 510\text{--}710\text{ }^\circ\text{C}$.^{9,30}

Mössbauerovské spektrum fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při pokojové teplotě je tvořeno jedním asymetrickým sextetem tvořeným velmi podobnými hyperjemnými parametry patřící kationtu Fe^{3+} v obou neekvivalentních strukturních pozicích (obrázek 4). Hyperjemné parametry pro ion Fe^{3+} v T-pozicích jsou $\delta = 0,25\text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0\text{ mm/s}$ a $B_{\text{hf}} = 50\text{ T}$, zatímco pro O-pozice $\delta = 0,35\text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0\text{ mm/s}$ a $B_{\text{hf}} = 50,5\text{ T}$. Pro rozlišení jednotlivých krystalografických pozic je nutné snížit teplotu měření na 5 K, popřípadě aplikovat vnější magnetické pole.

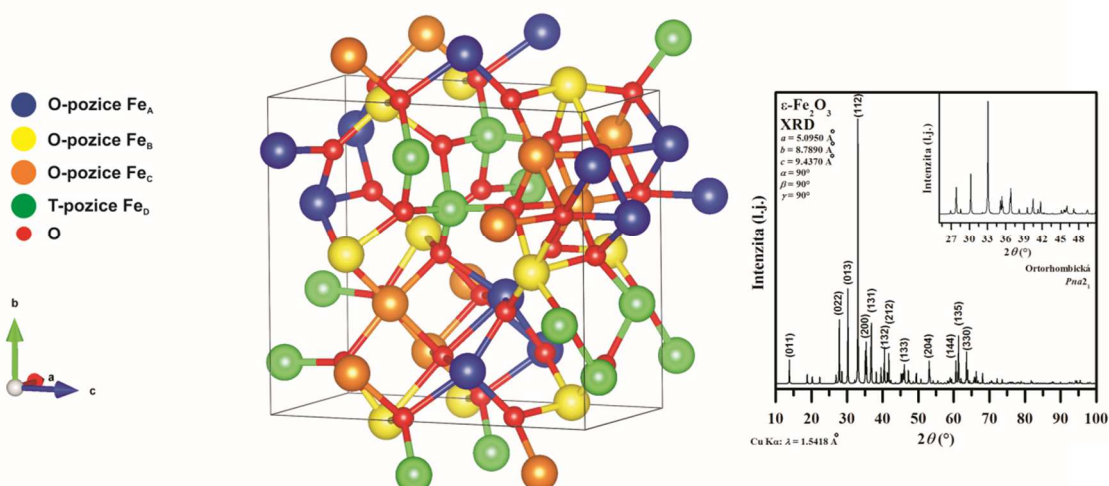


Obrázek 4. Ilustrační mössbauerovské spektrum $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při pokojové teplotě

Nanočástice $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ patří mezi nejvyužívanější trojmocné oxidy železa vůbec. Díky jejich biokompatibilitě a biodegradabilitě nacházejí uplatnění v biomedicínských aplikacích jako kontrastní látky pro MRI (magnetická rezonance, z anglického „magnetic resonance imaging“), v magnetické separaci, popřípadě magneticky indukované nádorové léčbě (hypertermii). Mimo medicínské oblasti se nanočástice maghemitu využívají v záznamových a informačních médiích, antikoročních ochranných barvivech, či při magnetokalorickém chlazení.^{10,11,30–35}

2.4 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

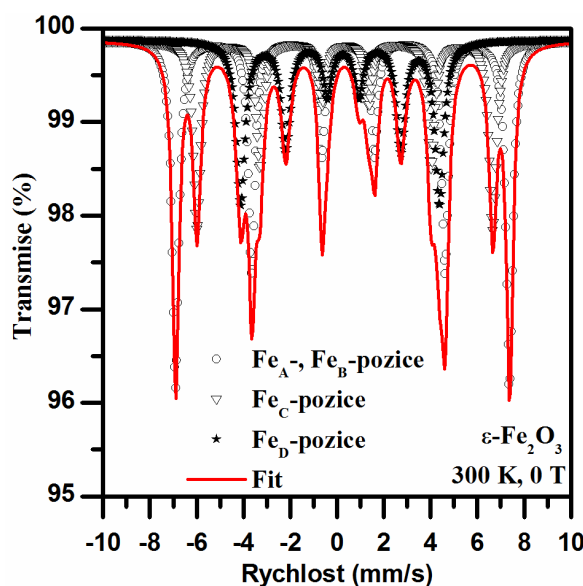
Tato strukturní forma Fe_2O_3 patří mezi nejmladší a stejně jako $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ může existovat pouze v nanorozměrech.³⁶ Její struktura i základní fyzikální vlastnosti byly podrobně objasněny až v 90. letech minulého století v práci Tronc a kol.³⁷ Tato vzácná fáze Fe_2O_3 krystalizuje v orthorombickém uspořádání a v její struktuře rozeznáváme čtyři kationtové pozice, z nichž tři jsou oktaedricky koordinované a jedna je pravidelným tetraedrem (viz obrázek 5). Tyto nezávislé oktaedrické kationtové pozice vykazují různý stupeň distorze, kde dvě oktaedrické pozice jsou více distortovány než třetí oktaedrická pozice. Různá distorze okolí je následně zodpovědná za neobvyklé magnetické chování této fáze.^{37,38} Více krystalografických údajů lze nalézt v Tabulce 1.



Obrázek 5. Krystalová struktura ϵ -Fe₂O₃, vytvořená v programu VESTA. V pravé části obrázku difrakční záznam z rentgenové práškové difrakce se zobrazením nejvýznamnějších difrakčních rovin. O-pozice jsou oktaedrické pozice, T-pozice jsou tetraedrické pozice a O je kyslík

Z hlediska magnetických vlastností panuje rozpor o základním magnetickém stavu při pokojové teplotě, kdy se ϵ -Fe₂O₃ chová buď jako vychýlený antiferomagnet nebo jako kolineární ferimagnet.³⁸ Na základě interpretace dat z mössbauerovských spekter ve vnějších magnetických polích se však lze přiklonit k názoru, že je fáze ϵ -Fe₂O₃ kolineárním ferimagnetickým materiálem.³⁹ Curieho teplota přechodu do magneticky neuspořádaného paramagnetického stavu je nad teplotou 500 K.⁴⁰ Další magnetické přechody přítomné u tohoto vzácného polymorfu jsou při teplotách 110 K a 150 K.³⁸

V mössbauerovském spektru na obrázku 6 měřeném při pokojové teplotě rozeznáváme čtyři sextety, odpovídající jednotlivým pozicím Fe³⁺ (Fe_A, Fe_B, Fe_C a Fe_D, obrázek 6). Při podrobnějším zkoumání spektra zjistíme, že dvě oktaedrické pozice (Fe_A: $\delta = 0,36$ mm/s, $\Delta E_Q = -0,25$ mm/s a $B_{hf} = 45,1$ T; Fe_B: $\delta = 0,36$ mm/s, $\Delta E_Q = -0,22$ mm/s a $B_{hf} = 45,1$ T) vykazují velmi podobné hyperjemné parametry, což je dáno distorzí okolí mössbauerovsky aktivního atomu. Třetí oktaedrická a tetraedrická pozice je následně dobře rozlišitelná díky nižším hodnotám parametrů kvadrupólového štěpení, a zejména pak hyperjemného pole (Fe_C: $\delta = 0,36$ mm/s, $\Delta E_Q = -0,02$ mm/s a $B_{hf} = 40,1$ T; Fe_D: $\delta = 0,20$ mm/s, $\Delta E_Q = -0,16$ mm/s a $B_{hf} = 26,0$ T).³⁸



Obrázek 6. Ilustrační mössbauerovské spektrum fáze ϵ -Fe₂O₃ při pokojové teplotě

I přesto, že se jedná o relativně mladý polymorf, našla si již fáze ϵ -Fe₂O₃ své místo v několika aplikacích, využívajících zejména vysoké hodnoty koercivity při pokojové teplotě (> 2 T).³⁸ Z důvodu takto vysokých hodnot koercitivního pole lze využít fázi ϵ -Fe₂O₃ při výrobě magnetických záznamových médií. Mimo pozoruhodných magnetických vlastností se ukazují také velmi zajímavé spřažené magnetoelektrické vlastnosti, kdy se fáze ϵ -Fe₂O₃ jeví jako vhodný materiál pro produkci paměťových prvků.^{38,41,42} V neposlední řadě tato vzácná fáze ϵ -Fe₂O₃ vykazuje také feromagnetickou rezonanci v oblasti mikrovlnného záření, což ji předurčuje k využití v aplikacích pro potlačení elektromagnetické interference, či stabilizaci elektromagnetické transmitance.^{38,43–45}

Tabulka 1. Krystalografické údaje a data objevení jednotlivých polymorfů Fe₂O₃¹¹

Polymorf Fe ₂ O ₃	Typ krystalografické struktury	Prostorová grupa	Mřížkový parametr (nm)			Datum objevení
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
α -Fe ₂ O ₃	Rhomboedrická	<i>R3c</i>	0,503		1,375	8000 př. n. l.
γ -Fe ₂ O ₃	Kubická	<i>P4₃32</i>	0,8347			1923
	(tetragonální)	(<i>P4₁2₁2</i>)	0,8347		2,501	
ϵ -Fe ₂ O ₃	Orthorombická	<i>Pna2₁</i>	0,509;	0,879;	0,943	1963

2.5 β -Fe₂O₃

Vůbec první zmínky o fázi β -Fe₂O₃ byly zaznamenány v roce 1956 v průkopnické práci autora Bonnevie – Svendsen.⁴⁶ Autor ve své práci popisuje vznik nového trojmocného oxidu železa, vznikajícího hydrolýzou hexahydrátu chloridu železitého (FeCl₃·6H₂O), který vykazuje kubické krystalografické uspořádání. V této práci byl vůbec poprvé naměřen a uveden mřížkový parametr tohoto polymorfu Fe₂O₃ nabývající hodnotu $a = 9.4 \text{ \AA}$ a také zavedeno označení pomocí řeckého písmene β , zapadajícího mezi v té době již velmi dobře známé polymorfy α -Fe₂O₃ a γ -Fe₂O₃. V důsledku daleko menšího zdroje informací a absence internetu přišli nezávisle na práci Bonnevie – Svendsen s objevem nového polymorfu Fe₂O₃ také autoři Geller a kol.⁴⁷ a Grant a kol.⁴⁸ ve svých teoretických pracech, kdy předpověděli existenci této kubické formy extrapolací Vegardových zákonů. V roce 1972 se povedlo experimentálně připravit doposud neznámou formu Fe₂O₃ také autorům Braun a kol.⁴⁹ pomocí dehydratace β -FeOOH ve vakuu, kterou na základě práce Bonnevie – Svendsen označili také jako β -Fe₂O₃. Krátce po těchto článcích přišla ve své práci Lina ben Dor s vůbec první formou přípravy tenkého polykrystalického filmu β -Fe₂O₃ pomocí depozice z plynné fáze (chemical-vapor-deposition, CVD) z prekursoru C₁₅H₁₂F₉FeO₆.⁵⁰ Ve své práci prokázala kubickou krystalografickou symetrii a také demonstrovala vůbec první teplotně indukovanou transformaci tohoto polymorfu při teplotě $\sim 500^\circ \text{C}$ na hematit. Syntéza pomocí CVD byla stejnou autorkou využita také o rok později, kdy byla fáze β -Fe₂O₃ vůbec poprvé komplexněji charakterizována zejména pomocí XRD, elektronové skenovací mikroskopie, Mössbauerovy spektroskopie, UV a infračervené spektroskopie. V této práci jsou vůbec poprvé rozpoznány dvě neekvivalentní pozice kationtu Fe³⁺ v jednotkové základní buňce, označené jako b a d pozice a určen jejich počet a poměr. Počet atomů v kubické elementární buňce je 32 s poměrem zastoupení v jednotlivých pozicích $b : d = 1 : 3$. Označení pozic písmeny b a d vychází ze symetrie okolí, kterou obě pozice vykazují, kde 8 atomů kubické základní buňky nacházejících se v b -pozicích vykazuje C_{3i} symetrii, zatímco 24 atomů v d -pozicích symetrii C₂.¹⁰ První mössbauerovská studie tenkého filmu, připraveného opět pomocí CVD techniky, byla provedena v téže roce díky spolupráci Liny Ben Dor a E. R. Baumingera,⁵¹ kteří prokázali přechod z magneticky neuspořádaného (paramagnetického) do magneticky uspořádaného (antiferomagnetického) stavu, vyskytujícího se okolo teploty cca 106 K. Podrobnější analýzou mössbauerovských spekter, a zejména jejich hyperjemných parametrů, spolu s využitím aproximace teorie molekulárních polí autoři popisují různé hyperjemné

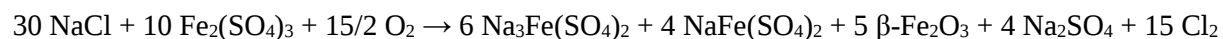
parametry v d a b pozicích, které vysvětlují rozdílným počtem nejbližších sousedů na jednotlivých pozicích a také vzdáleností mezi nimi.⁵¹

V následujících letech zájem o tento nový polymorf Fe_2O_3 neutuchal, byly objeveny nové syntézy, ať už na přípravu práškových vzorků různých morfologií,^{52–58} či tenkých filmů.^{59–63} Spolu s výskytem nových syntéz byly taktéž navrženy možné aplikace tohoto polymorfu například v optoelektronice,⁵² kde se $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ukazuje jako materiál vykazující dobré absorbanční a transmittanční vlastnosti ve viditelné oblasti. Dále se nanočástice $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ uplatnily v senzorických aplikacích pro detekci chloroformu,⁶⁴ popřípadě se nanočástice $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ využily při výrobě anody v lithiových bateriích,⁶⁵ které vylepšily jejich kapacitní vlastnosti. V nedávné době se využilo také tenkého filmu z nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, jako alternativa k běžně používanému hematitu, pro fotokatalytické aplikace.⁵⁹

Všechny metody přípravy, zejména ty zaměřené na práškové vzorky, narážely na jeden ze dvou hlavních problémů spojených se vznikem nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a to zejména na přítomnost nečistot ve formě jiných fází oxidů železa (nejčastěji maghemit, či hematit, popřípadě směsi těchto fází) a malou výtěžnost připraveného materiálu (pouze miligramová množství). V rámci předložené disertační práce byly nanočástice $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ připraveny pomocí tepelného rozkladu síranu železitého v přítomnosti chloridu sodného.^{56,66,67}

2.5.1 Syntéza nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

V této kapitole bude podrobněji popsán způsob přípravy práškového vzorku nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tato syntéza je založena na izolaci nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ z reakční směsi vzniklé termicky indukovanou reakcí v pevné fázi mezi $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a NaCl v oxidační atmosféře. Reakční mechanismus je potom následující:



Primární reakce mezi NaCl a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ startuje v izotermických podmínkách při teplotě $\sim 400^\circ\text{C}$, má redoxní charakter a molární poměr vstupních látek je 3 : 1 ve prospěch chloridu sodného. Z výše uvedené reakce lze vidět, že kromě fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jsou výstupními produkty také Na_2SO_4 a dva podvojně sírany $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ a $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$. Konverzní mechanismus obou podvojných síranů je stejný, rozdíl je pouze v jejich termické stabilitě. Zatímco $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ se transformuje při teplotě $\sim 440^\circ\text{C}$, počátek transformace u $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ je někde kolem $\sim 500^\circ\text{C}$. Vlastní izolace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ z takto připravené reakční směsi je založena na rozpustnosti síranů v destilované vodě a polymorf $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je následně

odseparován filtrací.⁶⁷ Jelikož teplota, při které dochází ke vzniku nanočástic β -Fe₂O₃ je velmi blízko teplotě konverze na hematit, je potřeba při této syntéze vhodně upravit podmínky přípravy. Nejvhodněji se jeví tyto experimentální podmínky: teplota 400 °C, doba žíhání jedna hodina. Jak bude uvedeno v experimentální části, tak takto připravené nanočástice fáze β -Fe₂O₃ jsou naprosto čisté, bez přítomnosti jakékoliv příměsi ve formě hematitu, či jiných fází Fe₂O₃. Výše uvedený způsob přípravy má oproti ostatním syntézám řadu výhod. Například oproti CVD metodám přípravy je neporovnatelně jednodušší a finančně nenáročný. Dalším nesporným pozitivem je čistota takto připraveného práškového materiálu, stejně jako výtěžnost, kdy během jedné syntézy jsme schopni připravit až 200 mg materiálu.

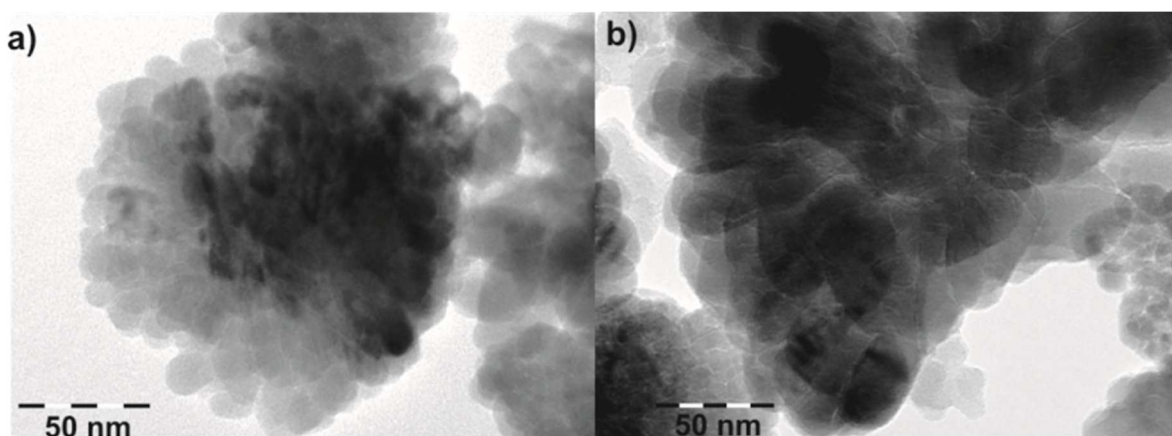
Další fyzikálně-chemická charakterizace tohoto materiálu je popsána dále a vychází z článku Malina et. al,¹² na které se autor disertační práce podílel jako hlavní autor. Je důležité podotknout, že následující kapitola obsahuje také experimentální data, která se ve výše uvedeném článku nevyskytují, ale jsou nutná pro pochopení všech pozorovaných dějů.

3. Komplexní charakterizace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – experimentální část

V následujících odstavcích jsem se zaměřil zejména na podrobnou charakterizaci nanočástic fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pomocí experimentálních technik dostupných v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů (RCPTM), jejich následnou transformaci v různých atmosférách (O_2 , H_2 , CO_2 a N_2) a popis a využití vzniku vzácného Haagova karbidu transformací nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v atmosféře oxidu uhelnatého.

3.1 Velikostní, strukturní a magnetická charakterizace

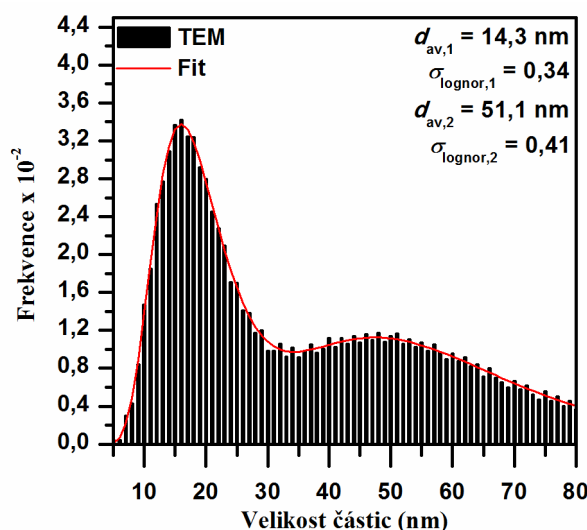
Jak již vyplývá z názvu této kapitoly, nejprve byly nanočástice $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ podrobeny podrobným mikroskopickým analýzám pomocí transmisní elektronové mikroskopie (obrázek 7a, b), ze kterých byla následně vypočítána velikostní distribuce nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve studovaném systému (obrázek 8).



Obrázek 7. Snímky z transmisní elektronové mikroskopie znázorňující frakci menších a) a větších b) nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Jak lze vidět ze snímků z transmisní elektronové mikroskopie, soubor nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je složen ze dvou velikostních frakcí, dále označovaných jako menší (obrázek 7a) a větší (obrázek 7b) velikostní frakce nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Z naměřených snímků z transmisní elektronové mikroskopie byl zkonstruován histogram četnosti výskytu dvou frakcí nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s danými velikostmi (obrázek 8). Abychom rozhodli o správné matematické funkci, která nám popisuje distribuční křivku velikosti částic, použili jsme statistický test „dobré shody“. Tento test umožňuje na základě statistických kritérií rozhodnout, jaká statistická

distribuční funkce korektně popisuje histogram četností na dané hladině významnosti. V obou případech vychází, že distribuce velikosti částic ve studovaných systémech se řídí podle logaritmicko-normálního rozdělení (log-normálního) s průměrnou velikostí nanočástic 14,3 nm a 51,1 nm pro dvě velikostní frakce. Log-normální standartní odchylka měření je 0,34 a 0,41 pro obě velikostní frakce.

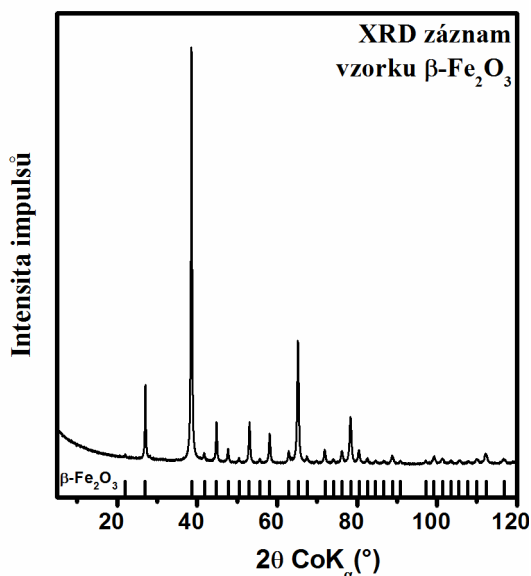


Obrázek 8. Histogram četnosti výskytu dvou velikostních frakcí nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Výskyt dvou velikostních frakcí ve studovaném systému má původ v syntéze, pomocí které byl nanočásticový soubor $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ připraven. Jak už bylo popsáno dříve, tato syntéza z pevné fáze probíhá při teplotě 400 °C, což je teplota dostatečná na to, aby začalo docházet jednak k rozkladu prekursoru (síranu železitého), tak i k teplotní transformaci nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (k čemuž dochází při teplotě ~500 °C, viz dále). Avšak na druhou stranu může již při této teplotě docházet k transformacím podvojných síranů ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) na nanočástice $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Při syntéze se tudíž uplatňují dva paralelní projevy formování nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – primární reakce a následná dekompozice podvojných síranů – což vede ke vzniku dvou velikostních frakcí ve studovaném systému.

Čistota připraveného nanočásticového souboru $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ byla prokázána pomocí měření rentgenové práškové difrakce (XRD). Všechny difrakční píky na obrázku 9 odpovídají jednoznačně krystalické fázi $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, vykazující kubickou krystalovou strukturu, s mřížkovým parametrem $a = 9,42(5) \text{ \AA}$, spadající do prostorové grupy $Ia\bar{3}$. Je také důležité

podotknout, že během dlouhého skenovacího režimu XRD nebyla detekována žádná jiná příměs, či nečistota a jedná se o velmi čistý vzorek, který je tvořen pouze fází $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Obrázek 9. XRD difrakční záznam vzorku $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, kde všechny difrakční píky odpovídají krystalické fázi $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

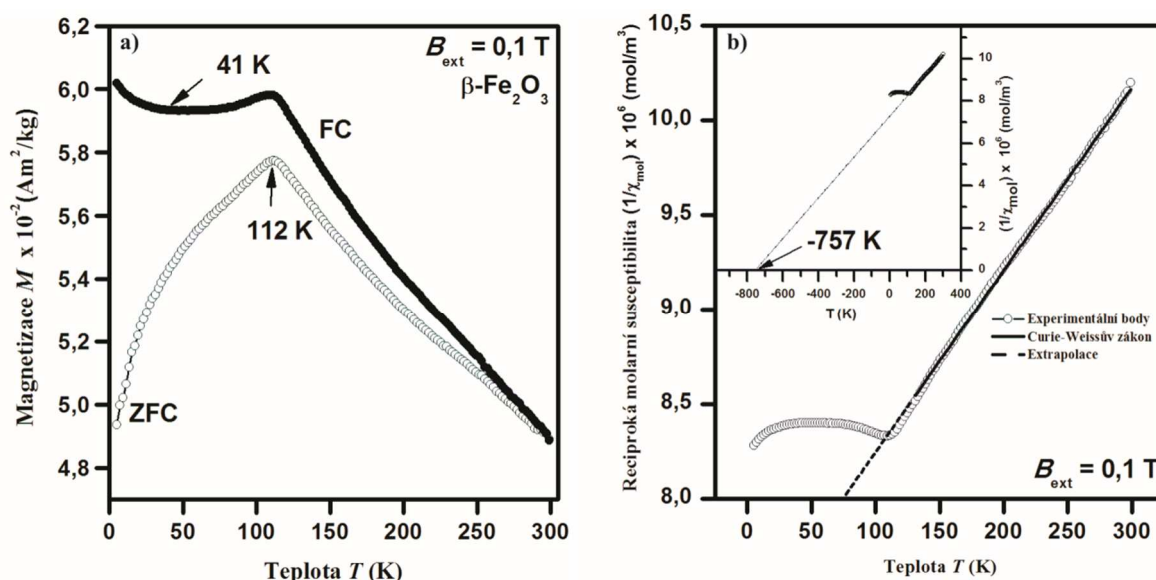
3.2 Magnetická měření

Globální magnetická odezva vzorku byla studována pomocí měření na SQUID (Super-Conducting-QUantum-Interference-Device) magnetometru jak v režimu DC (direct current), tak i AC (alternating current), kde byly použity tři typy měření zahrnující měření tzv. ZFC – FC křivek (zero-field-cooled a field-cooled)¹, hysterezních smyček a také měření střídavé susceptibility.

Na obrázku 10 a) vidíme průběh ZFC – FC křivky při indukci vnějšího magnetického pole 0,1 T. Maximum na obou křivkách okolo ~112 K odpovídá Néelově teplotě (T_N) přechodu z magneticky neuspořádaného paramagnetického stavu do magneticky uspořádaného

¹ Při měření ZFC – FC křivek je postup následující. Vložíme vzorek do magnetometru za pokojové teploty a nacentrujeme ve velmi malém magnetickém poli (typicky ≤ 1 Oe). V nulovém vnějším magnetickém poli je pak vzorek vychlazen z pokojové teploty na nejnižší teplotu dosažitelnou v magnetometru (v našem případě 5 K). Jakmile dojde k teplotní stabilizaci při 5 K, je zapnuto vnější magnetické pole dané intenzity (hodnota intenzity se odvíjí od povahy studovaného magnetického děje) a měříme magnetizaci při ohřevu. Tímto způsobem získáme ZFC magnetizaci (zkratka z anglického spojení „zero-field-cooled“, tj. chlazení bez vnějšího magnetického pole). Jakmile se poté opět dostaneme na pokojovou teplotu, magnetické pole stejné intenzity ponecháme zapnuté a vychladíme vzorek, tentokrát ale s přítomností vnějšího magnetického pole. Posléze opět ohříváme vzorek a přitom měříme teplotní průběh magnetizace. Výsledkem pak obdržíme FC magnetizaci (zkratka z anglického spojení „field-cooled“, tj. chlazení ve vnějším magnetickém poli).

antiferomagnetického stavu. Nad T_N lze průběh FC křivky velmi dobře proložit Curie-Weissovým zákonem, který platí pro antiferomagnetické látky v magneticky neuspořádaném stavu a po převodu na reciprokovou molární susceptibilitu extrapolovat Curie-Weissův zákon k určení Weissovy teploty (θ_{Weiss}) a Curieho konstanty (C , viz obrázek 10b). Hodnota Weissovy teploty po extrapolaci experimentálních bodů je -757 K, zatímco Curieho konstanta je rovna $\sim 104 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Záporná hodnota Weissovy teploty značí přítomnost antiferomagnetické výměnné interakce mezi sousedními magnetickými momenty železa, jak je předpokládáno pro antiferomagnetický materiál. Experimentálně určená hodnota Weissovy teploty je velmi často hodně vzdálená hodnotě Néelovy teploty, což je ve shodě s dříve publikovanými výsledky.⁶⁸



Obrázek 10. a) ZFC-FC magnetizační měření při indukci vnějšího magnetického pole 0,1 T; b) teplotní závislost reciprokové molární susceptibilitu a extrapolace Curie-Weissova zákona

Při detailnějším pohledu na teplotní závislost magnetizace zjistíme dva zajímavé jevy, které nejsou typické pro antiferomagnetické materiály. Prvním z nich je fakt, že FC křivka se v paramagnetické oblasti kolem teploty ~ 250 K rozestupuje s křivkou ZFC. Tato nejasnost se také odráží v datech naměřených pomocí tepelné kapacity (viz níže) a může souviset s nepatrným strukturním přeuspořádáním systému $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Druhým, na první pohled zřetelným výsledkem, je také neobvyklé chování FC křivky pod Néelovou teplotou

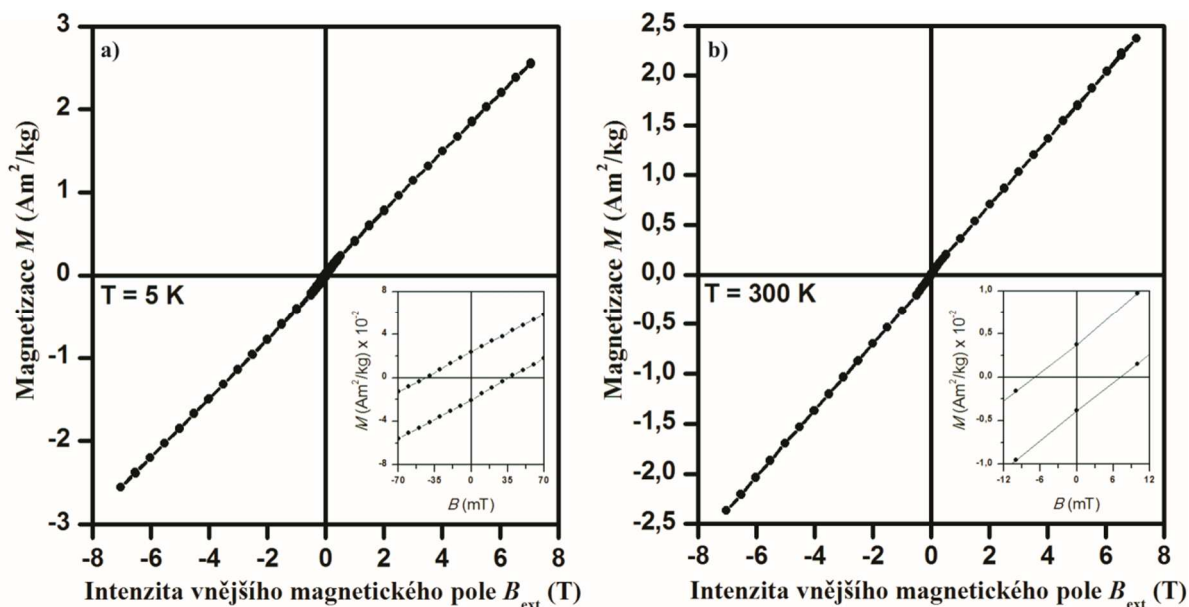
uspořádání, kdy nedochází k plynulému poklesu hodnot magnetizace s teplotou, ale pozorujeme změnu trendu a mírný nárůst hodnot magnetizace kolem teploty ~ 41 K. Takovéto nečekané chování může být důsledkem již zmíněného strukturního přechodu, nebo může souviset se situací, která se vyskytuje u minerálu alabandit (α -MnS), kde dochází k oxidaci velmi malých zrn na povrchu tohoto minerálu a vznikající nečistota ve formě hausmanitu (Mn_3O_4) následně naruší antiferomagnetické chování tohoto minerálu.⁶⁹ Dalším možným vysvětlením, založeným na magnetických datech a mössbauerovských spektrech, může také být přítomnost spinového přeuspořádání indukovaného vnějším magnetickým polem. K tomuto závěru napomáhá fakt, že změna trendu v magnetizačních křivkách je pozorována zejména u FC křivky, zatímco ZFC křivka kontinuálně klesá.

Jev spinového přeuspořádání je také podpořen výsledky z polní závislosti magnetizace (hysterezní smyčky) při 5 K a 300 K (obrázek 11a, b). Na první pohled je zřejmé, že se jedná o antiferomagnetický materiál, avšak hodnoty koercitivního pole při nízké teplotě nejsou zanedbatelné. Nenulové hodnoty hystereze a koercitivního pole jsou důsledkem několika faktorů zahrnujících zejména vliv magnetokrystalové anisotropie, nečistot ve formě magnetických prvků, dislokací, popřípadě tvarové anisotropie.⁶⁸ Přítomnost magnetických prvků byla vyloučena měřením rentgenové práškové difrakce a neutronové práškové difrakce. Proto se zdá, že jediným možným důvodem zvýšených hodnot koercivity při 5 K může být přítomnost magnetického prvku pod detekční mezí obou zmíněných technik, nebo strukturní přechod vyskytující se v intervalu teplot 300–5 K, který doposud nebyl u nanočásticového systému β - Fe_2O_3 pozorován, popřípadě jev spinového přeuspořádání. U antiferomagnetických materiálů se předpokládá, že jsou obě magnetické podmřížky dokonale antiparalelně uspořádané tak, že výsledná hodnota magnetického momentu se navzájem vyruší a je nulová. Tohle ovšem u nanočásticového souboru β - Fe_2O_3 platí pouze při teplotě 300 K. Při teplotě 5 K vychází hodnota Bohrova magnetonu rovna $\sim 0,0026 \mu_B$ pro jednotlivé kationtové pozice Fe v krystalové struktuře. Pro výpočet magnetického momentu a hodnot Bohrova magnetonu jsme vycházeli z matematického přepisu závislosti magnetizace M na vnějším magnetickém poli daným vztahy (1) a (2):

$$\frac{M}{M_s} = L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}, \quad (1) \quad \text{pro } x = \frac{\mu_B}{k_B T}, \quad (2)$$

kde M_s představuje saturační magnetizaci a k_B je Boltzmannova konstanta. Výsledky z magnetizačních měření tedy naznačují buď strukturní přechod v intervalu teplot 300–5 K,

popřípadě to, že se fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nechová jako kolineární antiferomagnetický materiál, ale jako lehce vychýlený antiferomagnetický materiál.

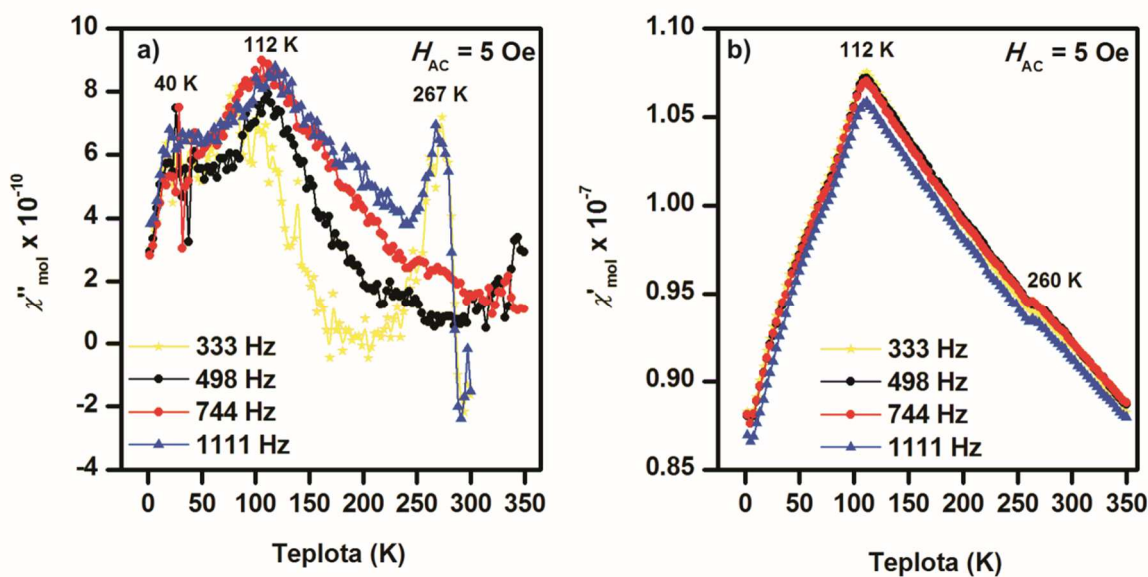


Obrázek 11. Hysterezní křivky fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ měřeny při teplotě a) 5 K, b) 300 K

3.3 AC měření

Pro potvrzení, či vyvrácení našich úvah byla také naměřena data střídavé susceptibility, jakožto metody velmi citlivé na dynamické jevy v látkách. Měření probíhala při amplitudě hnacího magnetického pole o hodnotě 5 Oe, intenzitě vnějšího pole 0 Oe a intervalu frekvencí od 333–1111 Hz. Jak lze vidět z dat imaginární složky střídavé susceptibility, naměřené při intenzitě vnějšího pole 0 Oe (obrázek 12a), rozeznáváme opět tři maxima nacházející se při teplotách ~ 40 K, 112 K a 267 K. Maximum kolem teploty ~ 267 K, které se zobrazuje pouze při využití frekvencí 333 Hz a 1111 Hz může značit změnu ve struktuře fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, nebo může reflektovat Morinovu teplotu přechodu u hematitu, který může být přítomen jako nečistota, vyskytující se pod detekčními limity XRD a ^{57}Fe Mössbauerovy spektroskopie. Všechny použité frekvence rostou s klesající teplotou až do ~ 112 K, která jak víme z předešlých měření, značí Néelovu teplotu přechodu do antiferomagnetického stavu. Změna trendu vyskytující se pro všechny frekvence kolem teploty ~ 40 K může souviset s jevem spinového přeuspořádání a naznačovat, že se fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nechová jako kolineární antiferomagnetický materiál. Z průběhu reálné složky střídavé susceptibility (obrázek 12b) lze

vidět kontinuální nárůst od teploty 300 K po teplotu přechodu ~ 112 K s malou odchylkou od lineárního nárůstu kolem teploty ~ 260 K, která může souviset buď se změnou ve struktuře látky, popřípadě odpovídat Morinově teplotě u hematitu. Kontinuální pokles od teploty ~ 112 K po nejnižší možnou teplotu měření vykazuje pouze malou odchylku od průběhu kolem teploty ~ 50 K. Tento fakt nám také nepřímě potvrzuje spinovou reorientaci v okolí této teploty, jelikož si musíme uvědomit, že intenzita vnějšího pole H_{DC} byla nulová, kdežto při klasickém DC měření je změna trendu indukována vnějším magnetickým polem 0,1 T.



Obrázek 12. Imaginární a) a reálná b) složka střídavé susceptibility nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při nulovém vnějším magnetickém poli

3.4 Tepelná kapacita

Magnetická data byla také doplněna informacemi o entropii a entalpii magnetického přechodu pomocí měření tepelné kapacity. Výsledky tohoto měření jsou pak zobrazeny na obrázku 13a. Jak lze vidět, s poklesem teploty dochází k poklesu tepelné kapacity se zřetelným píkem okolo teploty ~ 112 K, znázorňující Néelovu teplotu přechodu. Potvrzení, že se jedná o přechod do antiferomagnetického stavu, lze provést měřením tepelné kapacity ve vnějším magnetickém poli (obrázek 13b), kdy přítomnost vnějšího magnetického pole nijak neovlivňuje křivku tepelné kapacity a kopíruje hodnoty naměřené bez aplikace vnějšího magnetického pole. Tepelná kapacita C_p je popsána jako suma příspěvků od mřížkových

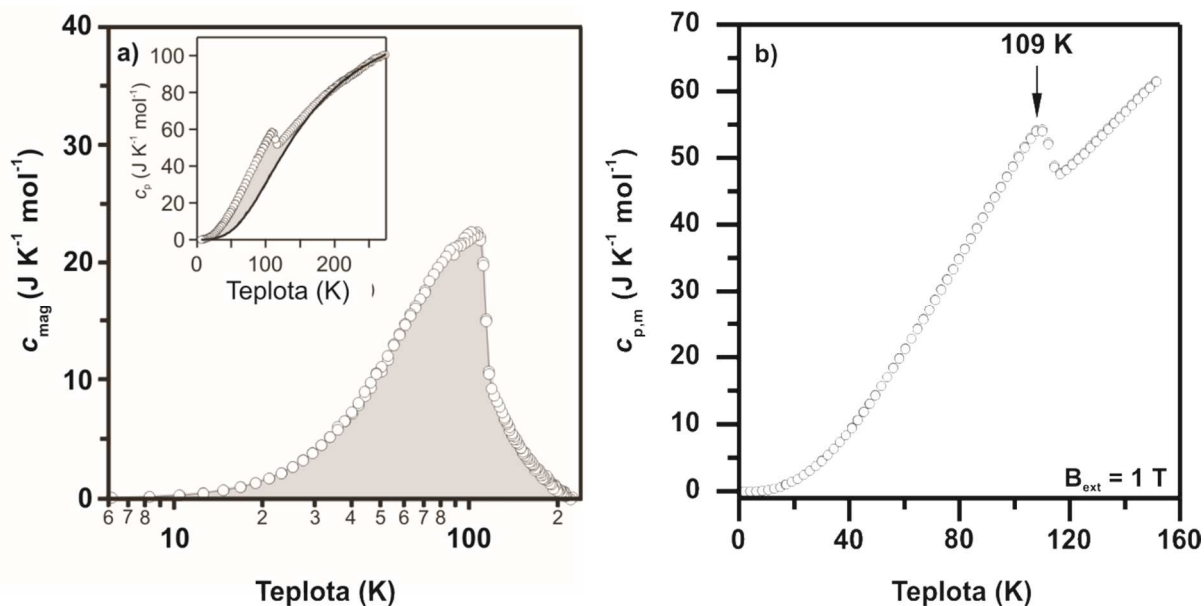
vibrací, C_{lat} a magnetického uspořádání, C_{mag} , projevujícího se zejména u magnetických materiálů:

$$C_p = C_{\text{lat}} + C_{\text{mag}}. \quad (3)$$

Pro určení příspěvku mřížkových vibrací byla křivka tepelné kapacity na obrázku 13a fitována Debyeovým modelem^{12,70} a je znázorněna jako tučná čára ve výřezu obrázku 13a. Příspěvek k tepelné kapacitě pocházejícího od magnetického uspořádání získáme odečtením dat naitovaných Debyeovým modelem od celkové tepelné kapacity (šedá oblast obrázku 13a). Pro určení entalpie a entropie magnetického přechodu platí následující vztahy:

$$\Delta H_{\text{mag}} = \int C_{\text{mag}} dT, (4) \quad \Delta S_{\text{mag}} = \int C_{\text{mag}} d \ln T. (5)$$

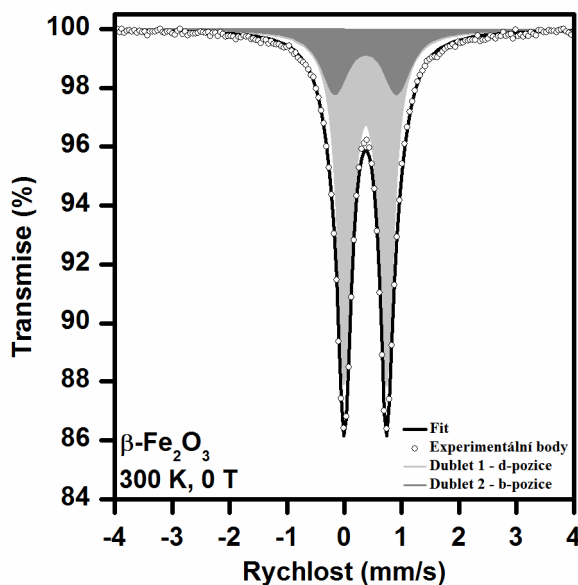
Experimentálně určené hodnoty jsou $\Delta H_{\text{mag}} = 1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $\Delta S_{\text{mag}} = 23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Je také důležité podotknout, že při vykreslení závislosti příspěvku magnetického uspořádání (C_{mag}) na teplotě (v logaritmické škále, obrázek 13a) nevidíme ostrý přechod při teplotě $\sim 110 \text{ K}$, ale pozvolný nárůst začínající při teplotě nad 200 K , který může naznačovat počátek strukturního přechodu kolem teploty $\sim 250 \text{ K}$ diskutovaného u výsledků z magnetických měření.



Obrázek 13. Tepelná kapacita fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ měřená při a) nulovém vnějším magnetickém poli, b) při intenzitě vnějšího magnetického pole 1 T

3.5 ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie

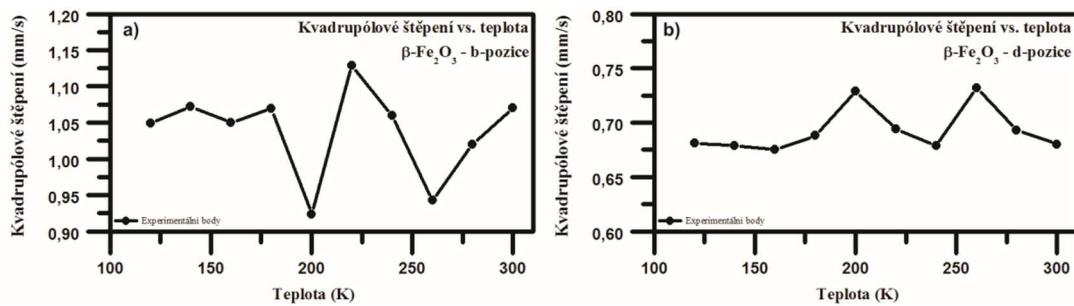
Abychom získali detailnější přehled o teplotní závislosti fyzikálních vlastností fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, provedli jsme měření teplotního vývoje mössbauerovských spekter v paramagnetické oblasti od 120 do 300 K. Ještě než se dostaneme k popisu teplotního vývoje spekter, popišme si nejprve mössbauerovské spektrum při teplotě 300 K (obrázek 14), které posloužilo také k potvrzení, že se jedná o čistou fázi $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, bez příměsi, či nečistoty ve formě jiného polymorfu Fe_2O_3 . Jak vidíme, mössbauerovské spektrum je složeno ze dvou dubletových spektrálních komponent s mössbauerovskými hyperjemnými parametry uvedenými v Tabulce 2. Přítomnost dvou dubletů ve spektru reflektuje krystalografickou strukturu se dvěma kationtovými pozicemi obsazenými iontem Fe^{3+} ve vysokospinovém stavu $S = 5/2$. Poměr ploch jednotlivých spektrálních komponent je roven $b : d = 1 : 3$, což odpovídá obsazení jednotlivých pozic v základní buňce fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Větší hodnoty parametru ΔE_Q značí větší míru distorze okolí pro b -pozice než v případě d -pozice. Tato data tedy perfektně odpovídají datům z rentgenové práškové difrakce a potvrzují, že se jedná o zcela čistou fázi $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Obrázek 14. Mössbauerovské spektrum fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ měřené při teplotě 300 K

Z teplotního vývoje spekter v paramagnetické oblasti (120–300 K) jsme zkonstruovali teplotní závislosti mössbauerovských hyperjemných parametrů (viz obrázek 15, 16) a to především parametru kvadrupólového štěpení (ΔE_Q) a izomerního posunu (δ). Jak je známo

z literatury,^{15,71} teplotní vývoj kvadrupólového štěpení může být buďto závislý, nebo nezávislý na změně teploty. Z teplotní závislosti ΔE_Q , u nesféricky rozloženého náboje v okolí mössbauerovsky aktivního atomu, pak rozlišujeme dva příspěvky k výslednému gradientu elektrického pole.^{15,71,72} První příspěvek pochází od valenčních elektronů a je označován jako $(V_{zz})_{val}$ a vykazuje teplotní závislost. Tento příspěvek vzniká od samotného mössbauerovsky aktivního atomu a souvisí s asymetrií v rozložení hustoty jejich elektrického náboje. Anizotropní elektronová nábojová hustota je důsledkem částečně zaplněných elektronových slupek obsazených elektrony. Druhý příspěvek vzniká v důsledku asymetrického uspořádání nábojů vzdálených iontů, které obklopují mössbauerovsky aktivní atom. Tento příspěvek mřížky, označován jako $(V_{zz})_{lat}$, je teplotně nezávislý. Důsledkem působení těchto dvou jevů dochází v místě mössbauerovsky aktivního jádra ke změně polarizace nábojové hustoty elektronů, nacházejících se nejbližší k jádru atomu, což se projeví zesílením, či zeslabením gradientu elektrického pole v místě jeho jádra. Jak lze vidět z obrázku 15a, b, tak pro obě krystalograficky neekvivalentní pozice jsou parametry ΔE_Q teplotně nezávislé, tudíž se zdá, že pro nanočásticový soubor $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je hlavním příspěvkem k tenzoru gradientu elektrického pole příspěvek mřížky $(V_{zz})_{lat}$.

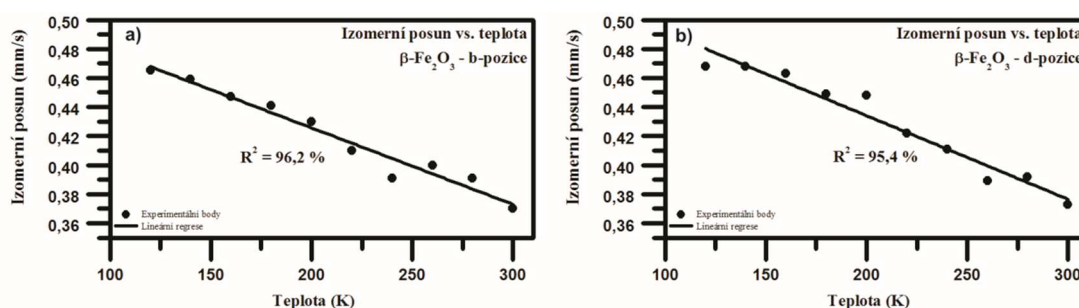


Obrázek 15. Závislost parametru ΔE_Q na teplotě v paramagnetické oblasti pro a) *b*-pozice, b) *d*-pozice fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Z teplotního vývoje δ (obrázek 16a, b) a při využití tzv. vysokoteplotního limitu,^{15,72} jsme schopni vypočítat efektivní vibrační hmotnost pro obě krystalografické pozice použitím rovnice:

$$\frac{d\delta}{dT} = \frac{3}{2} \frac{E_\gamma k_B}{M_{eff} c^2}, \quad (6)$$

kde T je teplota, E_γ je energie gama fotonu použitého při Mössbauerově spektroskopii, k_B je Boltzmanova konstanta, M_{eff} efektivní vibrační hmotnost a c značí rychlost světla. Efektivní vibrační hmotnost je fyzikální veličina, udávaná v jednotkách amu (atomová hmotnostní konstanta), vyjadřující silové účinky kovalentní vazby na jádro (jádro – ligand). Využívá se především při studiu tzv. dynamiky mřížky při monitorování síly chemické vazby na své okolí v závislosti na teplotě.⁷¹ Jinými slovy můžeme říci, že sledováním tohoto parametru jsme schopni monitorovat vazebné okolí studovaného systému, a navíc také určit, zdali se jedná o vazbu kovalentní, či nekovalentní. Použitím rovnice (6) byla efektivní vibrační hmotnost vypočítána jako ~ 79 amu pro b -pozice a ~ 72 amu pro d -pozice. Jak lze také vidět z obrázku 16a, b, korelační koeficient lineární regrese je větší než 95 % pro obě pozice, tudíž z matematického hlediska je splněna podmínka fitování pomocí lineární regrese.



Obrázek 16. Teplotní závislost parametru izomerního posunu pro a) b -pozice, b) d -pozice fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Jestliže známe efektivní vibrační hmotnost, jsme poté schopni určit hodnotu Debyeovy teploty (θ_D), ze vztahu pro výpočet Mössbauer-Lambova faktoru, který je mírou pravděpodobnosti bezodrazové rezonanční fluorescence fotonů γ -záření.¹⁶ Před tím než se dostaneme k samotnému určení θ_D , musíme nejprve určit teplotní vývoj f -faktoru vycházejícího z relace:

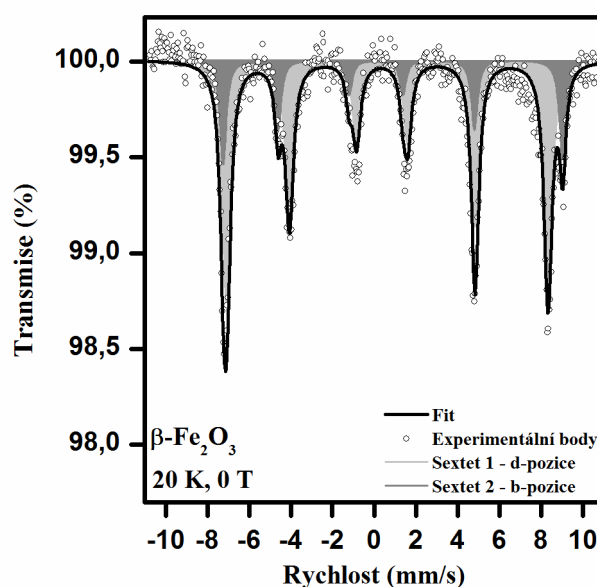
$$\frac{d \ln A}{dT} = \frac{d \ln f}{dT}, \quad (7)$$

kde A je plocha pod rezonanční křivkou mössbauerovského spektra. Jestliže tedy vyřešíme rovnice (6) a (7), jsme schopni poté určit Debyeovu teplotu pro obě krystalografické pozice Fe ze vztahu:

$$\frac{d \ln A}{dT} = -\frac{6E_R}{k_B \theta_D^2} = -\frac{3E_\gamma^2}{k_B M_{\text{eff}} c^2 \theta_D^2}, \quad (8)$$

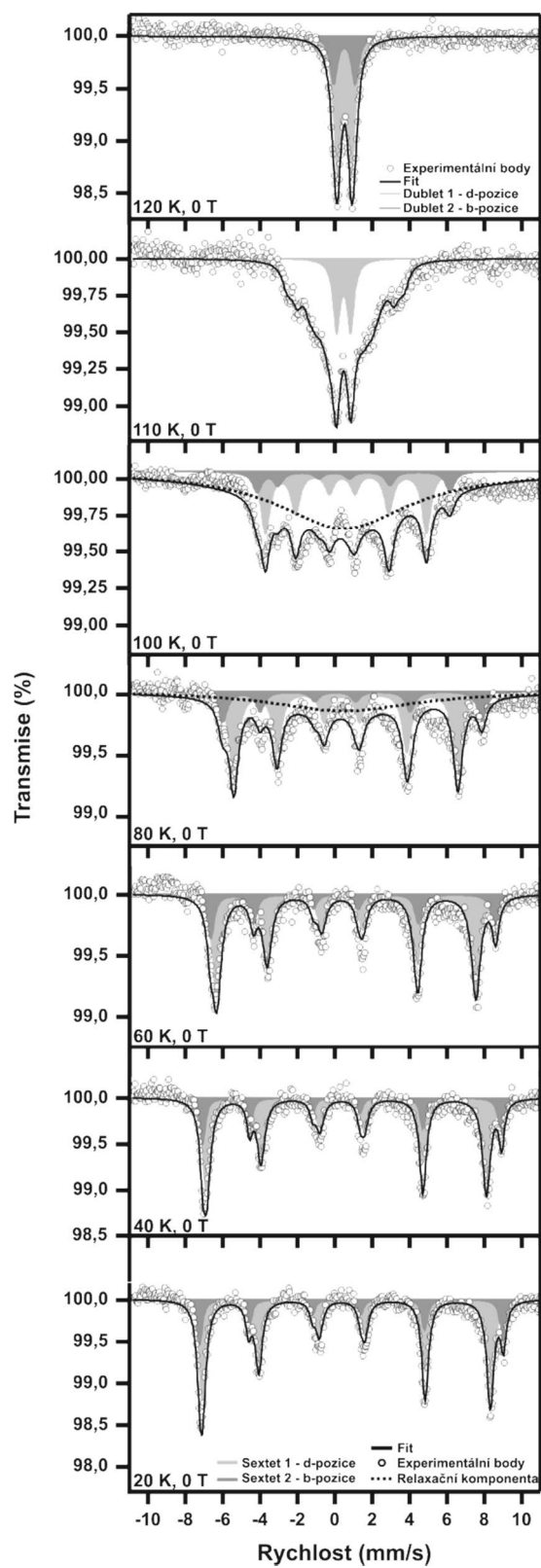
kde E_R je energie zpětného rázu. Debyeova teplota je dalším parametrem využívajícím se při studiu dynamiky mřížky a charakterizuje míru těsnosti vazby studovaného atomu ke svému okolí.⁷¹ Z výše uvedených vztahů vychází hodnota θ_D rovna ~ 167 K pro b -pozice a ~ 175 K pro d -pozice. Různé hodnoty Debyeovy teploty pro obě kationtové pozice Fe naznačují různou distorzi okolí jednotlivých krystalografických pozic.

Kromě teplotního vývoje mössbauerovských spekter v paramagnetické oblasti a následného určení fyzikálních veličin jako M_{eff} a θ_D byl také naměřen teplotní vývoj spekter od nízké teploty až po Néelovu teplotu přechodu do paramagnetického stavu (tzn. 20–110 K, viz obrázek 17 a obrázek 18). Hodnoty mössbauerovských hyperjemných parametrů jsou popsány v Tabulce 2. Při teplotě 20 K je spektrum fitováno pomocí dvou sextetů lišících se zejména v hodnotách kvadrupólového štěpení a magnetického hyperjemného pole (B_{hf}). Stejně jako u spektra měřeného při 300 K odpovídá počet dvou sextetů přítomnosti dvou krystalografických pozic kationtu Fe^{3+} . Poměr spektrálních komponent opět reflektuje obsazení b a d pozic a stejně jako při 300 K je $b : d = 1 : 3$. Mössbauerovské spektrum při teplotě 20 K také potvrdilo obsazení všech kationtových pozic atomy Fe^{3+} a vyloučilo přítomnost vakancí ve struktuře.



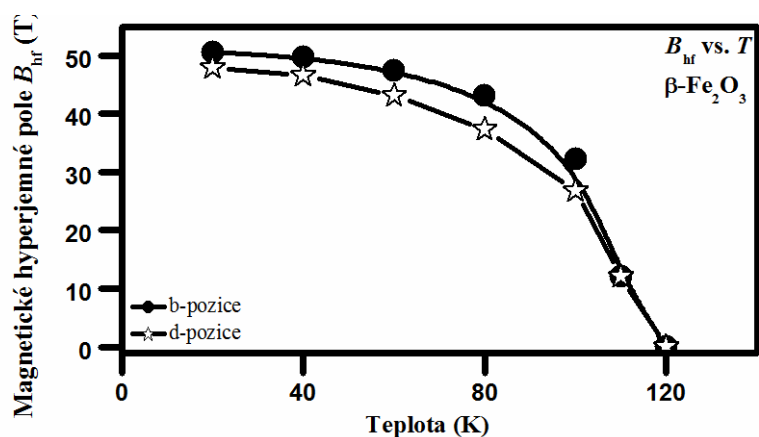
Obrázek 17. Mössbauerovské spektrum fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ měřené při teplotě 20 K

S rostoucí teplotou se spektrální profil zachovává až po teplotu 100 K (obrázek 18), nad kterou dochází ke kolapsu spektra a spektrum se rozpadá ve dva dublety. Při teplotě 110 K lze mössbauerovské spektrum popsat jedním dubletem a sextetem, fitovaným pomocí distribuce hyperjemného pole, naznačující počátek zrušení magneticky uspořádaného stavu. Spektra naměřená při teplotě 80 a 100 K jsou navíc fitována pomocí relaxační komponenty, odpovídající počátku magnetického přechodu projevujícího se zvýšením fluktuace magnetického momentu kolem snadné osy magnetizace.



Obrázek 18. Teplotní vývoj mössbauerovských spekter fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v intervalu teplot 20–120 K

Je také důležité podotknout, že pro obě neekvivalentní kationtové pozice sleduje parametr hyperjemného magnetického pole Brillouinovu funkci $S = 5/2$ (obrázek 19). Takového chování je očekáváno pro vysokospinový stav kationtu Fe^{3+} , protože je známo že B_{hf} je přímo úměrné magnetizaci M , a tudíž teplotní závislost B_{hf} odráží teplotní chování M , která klesá až po teplotu přechodu do magneticky neuspořádaného stavu.^{15,71} Rozdílnost v poklesu parametru B_{hf} s teplotou pro obě krystalografické pozice je dána různou distorzí okolí těchto pozic a také rozdílným počtem nejbližších sousedních atomů.⁵¹



Obrázek 19. Teplotní závislost B_{hf} pro obě neekvivalentní kationtové pozice Fe^{3+} u fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Tabulka 2. Hodnoty hyperjemných parametrů fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ odvozené z mössbauerovských spekter naměřených bez přítomnosti vnějšího magnetického a za přítomnosti vnějšího magnetického pole. T je teplota měření, B_{ext} je vnější magnetické pole, δ je izomerní posun, ΔE_Q je kvadrupólové štěpení, B_{hf} je hyperjemné magnetické pole, B_{eff} je efektivní magnetické pole (B_{eff} je dáno vektorovým součtem vnějšího magnetického pole B_{ext} a hyperjemného magnetického pole B_{hf}), a RA je relativní spektrální plocha pro každou komponentu

T	B_{ext}	Komponenta	δ	ΔE_Q	B_{hf}	B_{eff}	RA	Označení
(K)	(T)		$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	± 1	
			(mm/s)	(mm/s)	(T)	(T)	(%)	
20	0	Sextet 1	0,50	0,23	47,9	-	75	d-pozice
		Sextet 2	0,49	0,80	50,6	-	25	b-pozice
40	0	Sextet 1	0,50	0,24	46,6	-	75	d-pozice
		Sextet 2	0,50	0,85	49,8	-	25	b-pozice
60	0	Sextet 1	0,50	0,22	43,1	-	75	d-pozice

		Sextet 2	0,51	0,92	47,4	-	25	b-pozice
80	0	Sextet 1	0,48	0,21	37,3	-	45	d-pozice
		Sextet 2	0,47	0,92	43,1	-	15	b-pozice
		Singlet	0,48	-	-	-	40	relaxační k.
100	0	Sextet 1	0,49	0,21	26,8	-	21	d-pozice
		Sextet 2	0,48	1,04	32,1	-	7	b-pozice
		Singlet	0,48	-	-	-	72	relaxační k.
110	0	Dublet	0,47	0,75	-	-	17	
		Sextet	0,52	0,11	12,1	-	83	
120	0	Dublet 1	0,47	0,68	-	-	75	d-pozice
		Dublet 2	0,47	1,05	-	-	25	b-pozice
140	0	Dublet 1	0,47	0,68	-	-	75	d-pozice
		Dublet 2	0,46	1,07	-	-	25	b-pozice
160	0	Dublet 1	0,46	0,68	-	-	75	d-pozice
		Dublet 2	0,45	1,05	-	-	25	b-pozice
180	0	Dublet 1	0,45	0,69	-	-	75	d-pozice
		Dublet 2	0,44	1,07	-	-	25	b-pozice
200	0	Dublet 1	0,45	0,73	-	-	75	d-pozice
		Dublet 2	0,43	0,92	-	-	25	b-pozice
220	0	Dublet 1	0,42	0,70	-	-	75	d-pozice
		Dublet 2	0,41	1,13	-	-	25	b-pozice
240	0	Dublet 1	0,41	0,68	-	-	75	d-pozice
		Dublet 2	0,40	1,06	-	-	25	b-pozice
260	0	Dublet 1	0,39	0,73	-	-	75	d-pozice
		Dublet 2	0,40	0,94	-	-	25	b-pozice
280	0	Dublet 1	0,39	0,69	-	-	75	d-pozice
		Dublet 2	0,39	1,02	-	-	25	b-pozice
300	0	Dublet 1	0,37	0,68	-	-	75	d-pozice
		Dublet 2	0,37	1,07	-	-	25	b-pozice
5	0	Sextet 1	0,50	0,25	48,7	-	75	d-pozice
		Sextet 2	0,47	0,84	50,9	-	25	b-pozice
	1	Sextet 1	0,52	0,25	-	48,7	75	d-pozice
		Sextet 2	0,46	0,84	-	50,9	25	b-pozice
	2	Sextet 1	0,52	0,24	-	48,1	75	d-pozice
		Sextet 2	0,44	0,77	-	50,5	25	b-pozice

3,5	Sextet 1	0,48	0,29	-	50,0	48	A-podmřížka
	Sextet 2	0,51	0,25	-	46,4	52	B-podmřížka
5	Sextet 1	0,47	0,32	-	59,2	50	A-podmřížka
	Sextet 2	0,48	0,20	-	44,8	50	B-podmřížka
8	Sextet 1	0,47	0,27	-	49,4	45	A-podmřížka
	Sextet 2	0,49	0,25	-	44,9	27	B-podmřížka
	Sextet 3	0,48	0,13	-	41,1	28	B-podmřížka

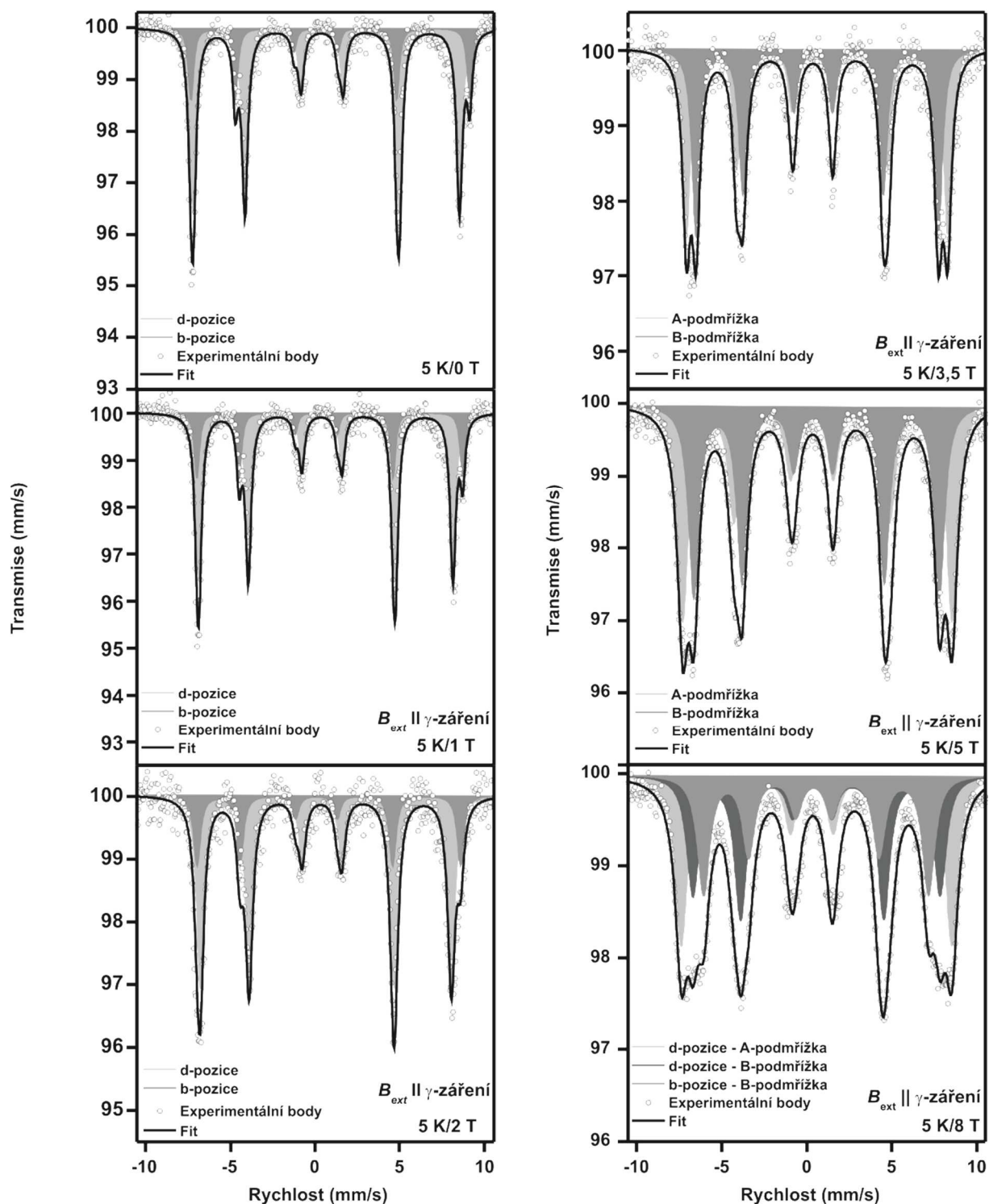
3.6 ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie ve vnějších magnetických polích

Abychom detailněji prozkoumali magnetické chování fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, naměřili jsme také mössbauerovská spektra při nízké teplotě a v přítomnosti vnějších magnetických polí v uspořádání paralelní geometrie měření. Spektra naměřená při teplotě 5 K a při indukci vnějšího magnetického pole 0 až 8 T jsou zobrazena na obrázku 20 a jejich mössbauerovské hyperjemné parametry v Tabulce 2.

Mössbauerovské spektrum naměřené při teplotě 5 K a bez přítomnosti vnějšího magnetického pole je velmi podobné spektru naměřeného při teplotě 20 K. Stejný fit, tedy dva sextety reflektující krystalografické uspořádání, lze použít také na spektra zaznamenaná při aplikaci vnějšího magnetického pole 1 a 2 T. Ke kompletní změně spektrálního profilu však dojde při zvýšení hodnot vnějšího magnetického pole nad 3,5 T. Stále sice rozlišujeme dva sextety, ale s poměrem spektrálních komponent téměř 1 : 1. Kromě změny poměru spektrálních komponent také vidíme změnu v parametru kvadrupólového štěpení. To naznačuje, že nad intenzitou vnějšího magnetického pole 3,5 T patří obě dvě spektrální komponenty dvěma magnetickým podmřížkám (označeny jako A-podmřížka a B-podmřížka), které se vyvinuly po tzv. „spin-flop“ překlopení. Můžeme tudíž říct, že pro fázi $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se jev spinového překlopení indukovaný vnějším magnetickým polem nachází někde v intervalu mezi 2 až 3,5 T. Tento jev je typický pro antiferomagnetické materiály a projevuje se zejména změnou intenzit spektrálních čar. Jinými slovy můžeme říct, že *b* a *d* pozice již nereprezentují jednotlivé magnetické podmřížky, ale A-podmřížka je tvořena 2/3 atomů Fe^{3+} nacházejících se na *d*-pozicích, zatímco B-podmřížka je složena ze všech kationtů Fe^{3+} v *b*-pozicích a 1/3 v *d*-pozicích.

Jev spinové reorientace se velmi často vyskytuje v antiiferomagnetických látkách. U těchto látek je směr antiiferomagnetické osy vzhledem k význačné krystalografické ose jednoznačně určen magnetickou anizotropní energetickou konstantou K . Tato konstanta určuje energii, která je potřebná k reorientaci magneticky svázaných magnetických momentů z jejich energeticky stabilní orientace podél snadné osy magnetizace do směru kolmého. Pokud bude vnější magnetické pole B_{ext} působit ve směru shodném se snadnou osou magnetizace, bude výsledný směr magneticky svázaných magnetických momentů určen podmínkou, zda-li bude snížení magnetické energie systému při uspořádání směrů magnetických momentů podél snadné osy větší nebo menší než snížení energie pro konfiguraci magnetických momentů se směry kolnými ke snadné ose magnetizace.¹⁴

Při nízkých hodnotách B_{ext} dominuje energie pocházející od magnetické anizotropie, což má za následek, že směry magnetických momentů leží podél snadné osy magnetizace. Zvýšíme-li však intenzitu vnějšího magnetického pole, narůstající energetický člen od vnějšího magnetického pole způsobí větší snížení celkové magnetické energie systému pro případ uspořádání s magnetickými momenty orientovanými s určitým úhlem ke snadné ose magnetizace než u uspořádání podél snadné osy magnetizace. Při jisté hodnotě B_{ext} se výsledné magnetické energie obou uspořádání vyrovnají a při překročení prahové hodnoty B_{ext} , indukující spinové překlopení, bude již energeticky výhodnější, aby magneticky svázané magnetické momenty jednotlivých podmřížek ležely s určitým úhlem ke snadné ose magnetizace. Při dosažení hodnot tohoto prahového pole, které je charakteristické pro každou antiiferomagnetickou látku, tudíž dojde k jevu spinové reorientace.¹⁴



Obrázek 20. Mössbauerovská spektra fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s různou intenzitou vnějšího magnetického pole

Abychom dále upřesnili, které kationtové pozice Fe^{3+} patří jednotlivým magnetickým podmřížkám, zaznamenali jsme mössbauerovská spektra při intenzitách vnějšího magnetického pole 5 a 8 T. Ze spektra naměřeného při 5 K a 5 T jsme odvodili jednoduchý

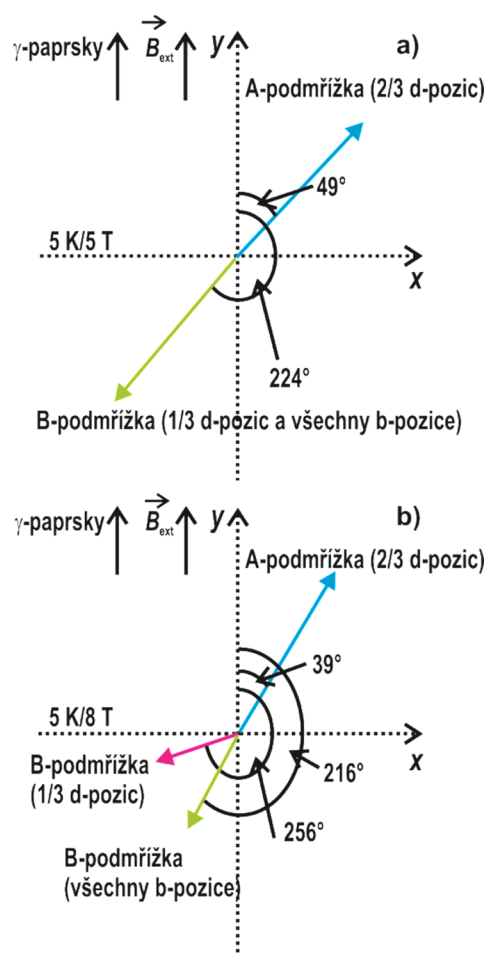
matematický model umožňující výpočet výsledného magnetického momentu jednotlivých kationtových pozic (obrázek 21). Při tomto schématickém znázornění orientace jednotlivých magnetických podmřížek předpokládáme, že hyperjemné magnetické pole je dáno negativním Fermiho kontaktním členem, a že dipolární a orbitální člen jsou rovny nule. Všechny ostatní příspěvky k B_{hf} potom bereme jako zanedbatelné.^{15,39} Při tomto předpokladu pak magnetický moment iontu Fe^{3+} leží přesně opačně ke směru hyperjemného magnetického pole. Pro popis relativních intenzit absorpčních čar u práškových nanomateriálů platí, že jejich poměr je roven $3 : x : 1 : 1 : x : 3$, kde pro x platí:

$$x = \frac{4\sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta}, \quad (9)$$

kde θ je úhel mezi efektivním magnetickým polem B_{eff} a směrem chodu γ -paprsků. Pro obě sextetové komponenty byly hodnoty θ vypočítány z výše uvedené relace pro poměr spektrálních čar za použití předpokladu, že:

$$B_{\text{hf}} \approx B_{\text{eff}} - B_{\text{ext}} \cos(\theta), \quad (10)$$

kde $B_{\text{eff}} \gg B_{\text{ext}}$. Jestliže dále předpokládáme, že B_{eff} od obou dvou sextetů a hodnota B_{ext} definují roviny x a z , jsme schopni zkonstruovat vektorový diagram zobrazující orientaci jednotlivých magnetických momentů na daných krystalografických pozicích. Z vektorového diagramu jsme schopni určit hodnotu Bohrova magnetonu (μ_B), která vyšla $\sim 0,0033 \mu_B$, což je ve shodě s hodnotou určenou z hysterezní smyčky. Tyto výsledky naznačují, že se fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nechová jako ideální antiiferomagnetický materiál, jelikož orientace obou magnetických podmřížek není rovna 180° a také nedochází k plnému vykompenzování magnetického momentu na obou magnetických podmřížkách. Jestliže aplikujeme ještě větší vnější magnetické pole (8 T), dojde k rozvázání magnetických interakcí d a b -pozic na magnetické B -podmřížce. V mössbauerovském spektru poté rozlišujeme tři sextety odpovídající $1/3$ d -pozic, všem b -pozicím a zbytku $2/3$ d -pozic. Toto je další důkaz nekolinearity magnetických podmřížek a potvrzení, že se fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chová jako skloněný antiiferomagnetický materiál.



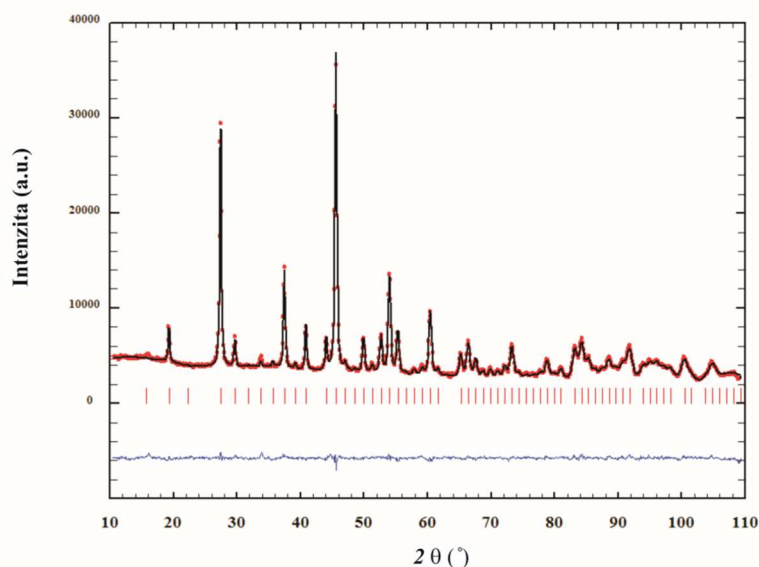
Obrázek 21. Vektorový diagram demonstrující orientaci magnetického momentu atomů Fe jednotlivých krystalografických pozic fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ odvozených z mössbauerovských spekter při a) 5 K/5 T a b) 5 K/8 T

3.7 Neutronová prášková difrakce

K potvrzení hypotéz navržených na základě magnetických měření a Mössbauerovy spektroskopie jsme podrobili nanočástice $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ měření neutronové práškové difrakce užitím synchrotronu. Pomocí měření neutronové práškové difrakce jsme schopni ověřit jak prvkové složení zkoumaného materiálu a jeho čistotu, tak typ jeho magnetického uspořádání. Jelikož neutrony nemají žádný náboj, jeví se pro elektronové mraky jako neviditelné. Jestliže však vykazuje atom úhrnný magnetický moment, může dojít ke svázání s magnetickým momentem neutronu, který má spin roven $\frac{1}{2}$. Tento mechanismus, který je velmi významný pro neutrony, se nazývá magnetický rozptyl a jeho výsledkem je, že elektrony lišící se spinem nahoru nebo dolů se pro neutrony jeví různým způsobem. Jinými slovy můžeme říct, že jestliže se vzorek stane magnetickým, tak v záznamu neutronové difrakce pozorujeme nová

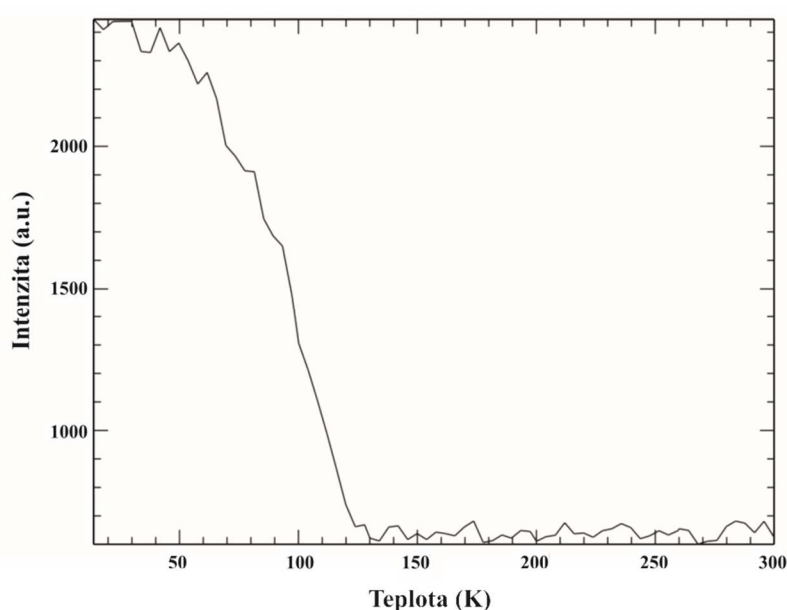
difrakční maxima odpovídající magnetickým reflexím.^{68,73} Amplituda těchto difrakčních maxim může být dále použita jako míra síly magnetického uspořádání. Druhým rozptylem typickým pro neutrony je rozptyl vznikající v důsledku interakce neutronů a jádra. Jelikož rozptylující schopnost atomu není silně závislá na atomovém čísle, můžeme pomocí neutronové difrakce analyzovat lehké atomy jako například vodík. Stejně tak můžeme rozlišit sousední prvky v periodické tabulce prvků, díky odlišným rozptylovým průřezům. Závislost rozptylu na typu jádra navíc umožňuje izotopům stejného prvku mít významně odlišné rozptylové délky pro neutrony.^{68,73}

Na obrázku 22 vidíme záznam z neutronové práškové difrakce při pokojové teplotě pro nanočástice β -Fe₂O₃. Po prozkoumání jednotlivých difrakcí můžeme spolehlivě říct, že všechna difrakční maxima odpovídají jednoznačně fázi β -Fe₂O₃ a tudíž můžeme vyloučit přítomnost nečistot. Jelikož z předchozích měření víme, že fáze β -Fe₂O₃ je paramagnetem při pokojové teplotě, nepozorujeme na difrakčním záznamu žádné magnetické reflexe. Po přepočtení použitých vlnových délek se takto naměřený difrakční záznam perfektně shoduje se záznamem z rentgenové práškové difrakce.



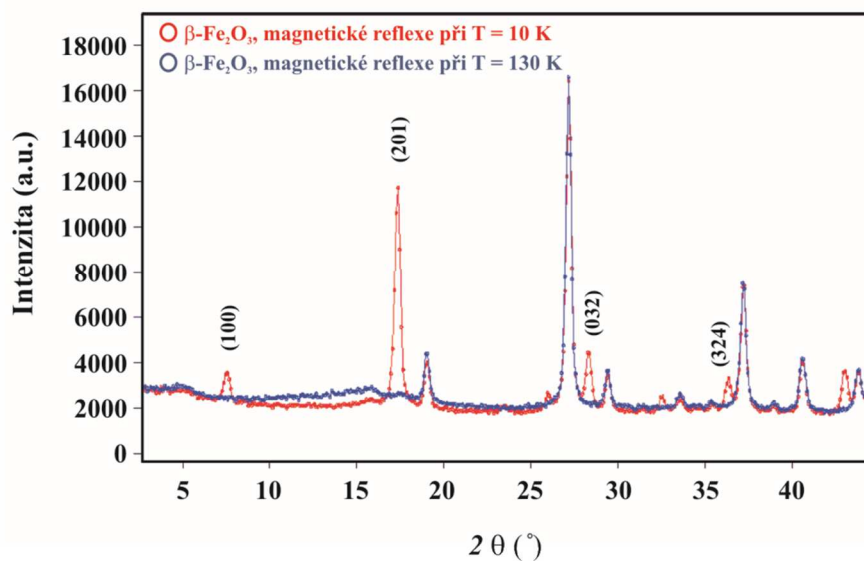
Obrázek 22. Difrakční záznam z neutronové práškové difrakce pro nanočástice β -Fe₂O₃ pořízený při pokojové teplotě

Na obrázku 23 je znázorněn teplotní vývoj magnetických reflexí naměřený v intervalu teplot 5–300 K. Z teplotního vývoje je patrné, že nepozorujeme žádné magnetické reflexe až po teplotu ~ 110 K, která je Néelovou teplotou přechodu do antiferomagnetického stavu. Pod touto teplotou vidíme rapidní nárůst magnetických reflexí, značící počátek magnetického uspořádání. Zároveň nám tento difrakční záznam vylučuje přítomnost hematitu, jelikož tato fáze vykazuje typ magnetického uspořádání i při pokojové teplotě. Tato data tedy naznačují, že maximum pozorované v magnetických datech kolem teploty ~ 260 K (obrázek 12a, b) může souviset se strukturním přechodem, a ne s přítomností hematitu v nanočásticovém souboru $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Obrázek 23. Teplotní vývoj magnetických reflexí nanočásticového systému $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ měřený v teplotním intervalu 5–300 K

Pro identifikaci hlavních magnetických reflexí odpovídajících antiferomagnetickému uspořádání jsme naměřili a porovnali difrakční záznamy při teplotě 10 a 130 K (obrázek 24). Výskyt nových difrakčních maxim při teplotě 10 K potvrzuje magneticky uspořádaný stav, zatímco při teplotě 130 K tyto difrakční píky nevidíme z důvodu paramagnetického uspořádání. Hlubší analýza těchto spekter nám v budoucnu umožní kvantifikovat směry spinů na jednotlivých krystalografických pozicích *b* a *d* a následně potom určit jak hustotu stavů, tak i obsazení jednotlivých molekulárních orbitalů.



Obrázek 24. Difrakční záznam z neutronové práškové difrakce znázorňující hlavní magnetické reflexe pro nanočástice $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ naměřené při teplotách 10 a 130 K

Data z neutronové práškové difrakce nám tedy jednoznačně vyloučila přítomnost nečistot ve formě jiné fáze Fe_2O_3 a spíše tak naznačují přítomnost strukturního přechodu v intervalu teplot 110–300 K. Hlubší analýza těchto dat bude publikována v následujících měsících s cílem především identifikovat jednotlivé krystalografické pozice b a d a potvrdit či vyloučit vznik magnetických podmřížek a následně také jev spinové reorientace.

3.8 Cyklická voltametrie

Jelikož bylo doposud využití nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ limitováno z důvodu jeho nemagnetického uspořádání při pokojové teplotě, snažili jsme se najít pro tento polymorf Fe_2O_3 uplatnění v jiných oblastech. Jednou z takovýchto aplikací mohou být například nová elektronická zařízení, kde je ale potřeba přesně znát hodnoty valenčního a vodivostního pásu, z něhož lze potom určit velikost tzv. „bandgapu“. Jednou z takových technik, pomocí které lze dobře definovat velikost „bandgapu“, je cyklická voltametrie. Při měření pomocí této techniky jsme využili tříelektrodové uspořádání, kde elektroda vyrobená ze skelného uhlíku (glassy carbon, GC) s nadeponovanou vrstvou nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ slouží jako pracovní elektroda, Ag/Ag^+ elektroda zastupuje roli referenční elektrody a platinový drát má funkci pomocné elektrody. Jako podpůrný elektrolyt byl zvolen acetonitril, který obsahoval $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tetrabutylammonium hexafluorofosfát (NBu_4PF_6), jakožto stanovovaný analyt. Povrch elektrody ze skelného uhlíku byl modifikován nanočásticemi $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ následujícím

způsobem; nanočástice $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ byly suspendovány v destilované vodě tak, aby výsledná koncentrace odpovídala $2,5 \text{ g L}^{-1}$. Následně byla tato suspenze nakápnuta na povrch GC elektrody ($5 \mu\text{L}$), kde po zaschnutí vytvořila tenký homogenní film.

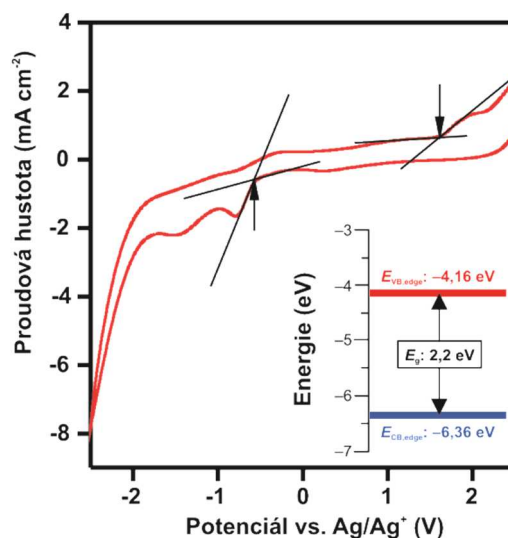
Výsledný voltamogram naměřený pro fázi $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při pokojové teplotě je znázorněn na obrázku 22. Ze získaného voltamogramu je patrné, že během skenování dochází u práškového vzorku k nevratné elektronové výměně kolem hodnot $-0,5$ a $1,6 \text{ V}$. Hodnoty krajních energií vodivostního ($E_{\text{CB}}^{\text{edge}}$) a valenčního ($E_{\text{VB}}^{\text{edge}}$) pásu potom určíme z počátku oxidace ($E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$) a redukce ($E_{\text{red}}^{\text{onset}}$) NBu_4PF_6 pomocí následujících rovnic:^{74–76}

$$E_{\text{CB}}^{\text{edge}} = -I_p = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4,71)\text{eV}, \quad (11)$$

$$E_{\text{VB}}^{\text{edge}} = -E_a = -(E_{\text{red}}^{\text{onset}} + 4,71)\text{eV}, \quad (12)$$

kde I_p je ionizační potenciál vztažený k $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ a E_a je elektronová afinita odpovídající $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$. Jak je patrné z obrázku 22, tak redukční pík se po extrapolaci nachází kolem hodnoty $-0,5 \text{ V}$, a proto je hodnota energie krajního valenčního pásu úměrná $-4,16 \text{ eV}$. Naopak oxidační pík je pozorován kolem hodnoty $1,6 \text{ V}$ a hodnota energie krajního vodivostního pásu je poté rovna $-6,36 \text{ eV}$. Z takto určených dat lze potom jednoduše dopočítat velikost „bandgapu“ (E_g), která nabývá hodnoty $2,2 \text{ eV}$. Aby bylo možné toto měření považovat za spolehlivé, byl tento experiment zopakován pro pět modifikovaných elektrod, s průměrnou chybou měření $1,7 \%$.

Takto určená velikost „bandgapu“ je velmi podobná hodnotě, jakou vykazuje teplotně nejstabilnější polymorf Fe_2O_3 , hematit. Díky těmto údajům by nanočástice $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mohly najít uplatnění (podobně jako hematit) při fotoelektrochemickém štěpení vody.



Obrázek 25. Cyklický voltamogram GC elektrody modifikované pomocí nanočástic β -Fe₂O₃

Pomocí řady experimentálních technik jsme tedy prokázali čistotu námi připravených nanočástic β -Fe₂O₃. Následně jsme na základě mössbauerovských dat navrhli základní magnetický stav tohoto polymorfu a určili fyzikální veličiny jako Debyeovu teplotu, či efektivní vibrační hmotnost. Elektrochemická měření nám ukázala velmi zajímavé hodnoty „bandgapu“ a nastínily tak možný směr, kterým bychom se v případě praktického využití v reálných aplikacích mohli ubírat. V dalších kapitolách bych se rád zaměřil na teplotní transformace nanočástic β -Fe₂O₃ v různých okolních atmosférách a charakterizaci výsledných produktů pomocí ⁵⁷Fe Mössbauerovy spektroskopie.

4. Teplotní transformace fáze β -Fe₂O₃

Obecně lze říct, že polymorfních transformací Fe₂O₃ lze docílit dvěma způsoby v závislosti na typu dodané energie. Energii lze dodat ve formě tepla a mluvíme pak o teplem či laserem indukovaných transformacích,⁷⁷ či ve formě tlaku, kde hovoříme o mechanicky indukovaných transformacích.⁹ Tlak může být dodán pomocí mletí v kulovém mlýnu⁷⁸ nebo pomocí speciálně upravené diamantové cely na synchrotronu.⁷⁹ Je důležité také podotknout, že transformační mechanismus, který vede k výslednému produktu, nezáleží pouze na formě dodané energie, ale také na formě samotného prekursoru (krystal, prášek, tenký film, nanokompozit). Mimo charakter startovacího prekursoru ovlivňují transformační mechanismy také fyzikálně-chemické vlastnosti, jako je velikost a morfologie částic, přítomnost stabilizátorů na povrchu nanočástic, agregace nanočástic, popřípadě uzavření nanočástic do pórů matrice.^{9,11,36,53,79–88} Ještě než se dostaneme k samotným transformacím fáze β -Fe₂O₃ v různých okolních prostředích, uděláme si průzkum do již provedených experimentů ostatních polymorfů Fe₂O₃. Pochopení těchto transformačních mechanismů je důležité zejména z hlediska základního výzkumu a také z hlediska vývoje perfektně kontrolovaných syntéz vedoucích k přípravě čistých polymorfů Fe₂O₃. Mimo to se také autoři mnohokrát přesvědčili, že kombinací různých fyzikálně-chemických parametrů a volbou okolního plynného prostředí lze docílit objevu zcela nových, doposud neodhalených meziproduktů, vyznačujících se novými, zajímavými vlastnostmi.

Jestliže budeme provádět teplotní transformace polymorfů Fe₂O₃ v oxidační atmosféře, konečným produktem bude vždy hematit. Z tohoto důvodu se u hematitu studovaly transformační mechanismy především v jiných reakčních atmosférách, kde se autoři například snažili potvrdit redukční mechanismus transformace hematitu na α -Fe v přítomnosti vodíkové atmosféry.⁸⁹ Popřípadě se studoval vliv teploty a rychlosti proudění reakčního plynu na výslednou krystalinitu vznikajících produktů,⁸⁹ či se autoři snažili vysvětlit tzv. třístupňový mechanismus redukce hematitu.⁹⁰

Mnohem více úsilí bylo věnováno transformacím v oxidačních podmínkách u druhé nejrozšířenější formy oxidu železitého, γ -Fe₂O₃. Jelikož téměř všechny transformační mechanismy jsou přímé na α -Fe₂O₃, zaměřili se autoři na objasnění vlivu parametrů, které můžou tyto transformace nějak pozměnit. Obecně se předpokládá, že jakmile velikost nanočástice γ -Fe₂O₃ docílí určité prahové hodnoty (obvykle mezi 10–25 nm), začne krystalografická přeměna na fázi α -Fe₂O₃.^{80,81,91} Jinými slovy lze říct, že formování

nanočástic α -Fe₂O₃ je řízeno teplem indukovaným zvýšením velikosti částic u fáze γ -Fe₂O₃. Z termodynamického hlediska se jedná o soutěžení mezi povrchovou energií částic a aktivační energií systému. Na základě mnoha prací v literatuře lze vliv velikosti částic prekursoru na chod transformačních mechanismů shrnout tak, že čím menší jsou nanočástice prekursoru γ -Fe₂O₃, tím nižší je teplota přechodu na fázi α -Fe₂O₃.^{80,81,91} Ovlivněním dalších parametrů, například dopováním Zn⁺, popřípadě úpravou nanočástic různými vrstvami, dochází k rapidnímu zvýšení teploty přechodu na hematit.^{82,92} Velmi zajímavě se jeví zabudování nanočástic γ -Fe₂O₃ do pórů SiO₂ matrice, která způsobí kompletní změnu transformačního mechanismu i kinetiky reakce.^{36,84,86,87} Takto připravený kompozit, navzdory očekávání, nepřechází přímo na α -Fe₂O₃, ale přes meziprodukt ve formě vzácné fáze ε -Fe₂O₃. V tomto případě póry matrice SiO₂ omezí růst nanočástic γ -Fe₂O₃, jejich vzájemnou aglomeraci a umožňují tak vznik metastabilní ε -Fe₂O₃.³⁸ Z termodynamického hlediska dochází omezením prostorového růstu nanočástic γ -Fe₂O₃ k redukci celkové volné energie systému, která však nemůže klesat do nekonečna, a proto se začnou tvořit krystalky fáze ε -Fe₂O₃ namísto přímé transformace na α -Fe₂O₃. Lze tedy vidět, že volbou a kontrolou vhodných parametrů lze plně kontrolovat průběh teplotně indukovaných transformací nanočástic γ -Fe₂O₃.

Teplotní transformace vzácných forem β -Fe₂O₃ a ε -Fe₂O₃ byly doposud studovány spíše výjimečně, zejména díky problémům s čistotou a množstvím syntetizovaných materiálů. Obecně je ale předpokládán přímý transformační mechanismus těchto vzácných forem na fázi α -Fe₂O₃. Navzdory těmto předpokladům existují práce věnující se teplotní transformaci dutých nanočástic polymorfu β -Fe₂O₃, které nepřecházejí přímo na hematit, jako v případě sférické morfologie,^{56,93} ale přes meziprodukt γ -Fe₂O₃ se současným zachováním morfologie. Takto připravené nanočástice γ -Fe₂O₃ poté přechází na fázi α -Fe₂O₃ při zvýšené teplotě ~800 °C, což je vysvětlováno zvýšenou plochou povrchu nanočástic vyžadující mnohem více tepelné energie. V případě teplotních transformací fáze ε -Fe₂O₃ existuje pouze jedna studie,⁹⁴ kde byly jako prekursorů využity FeSO₄ a Fe(C₁₀H₉CHO) zabudovány do pórů SiO₂ matrice a následně přežháný až po teplotu ~1300 °C. Během tohoto experimentu došlo nejprve k formování nanočástic γ -Fe₂O₃, které přecházejí při teplotě ~1100 °C na ε -Fe₂O₃. Dalším zvýšením teploty došlo k formování β -Fe₂O₃ fáze a konečným produktem při teplotě ~1300 °C byl hematit. Tato ojedinělá existence všech čtyř forem oxidů železa při jedné tepelné transformaci je vysvětlována jako následek progresivního růstu nanočástic s teplotou

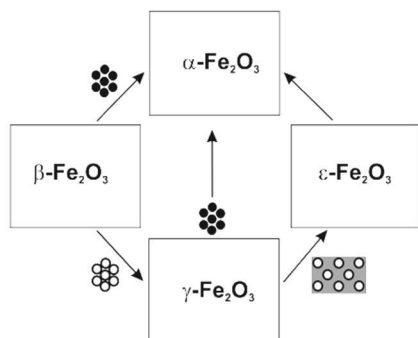
v omezeném prostoru pórů matrice. Zároveň se jedná zatím o jedinou studii, kde byla pozorována teplotou indukovaná transformace fáze ε -Fe₂O₃.

Všeobecně lze tedy konstatovat, že při transformacích polymorfů Fe₂O₃ je potřeba brát v úvahu dva zásadní faktory mající zásadní podíl na tom, která fáze se bude formovat z daného prekursoru. Mezi tyto parametry patří volná energie a energetická bariéra, kterou je potřeba překonat, aby došlo k tepelné transformaci.^{9,36,38,95} Jinými slovy lze tedy říct, že čím menší budou připravené nanočástice prekursoru, tím větší bude příspěvek k volné energii od povrchové energie. Za současného omezení aglomerace a sintrace částic, například uzavřením do pórů matrice, lze najít za optimálních podmínek vznik vzácných, stabilních a nových forem a polymorfů Fe₂O₃.

Schématické znázornění transformačních cest polymorfů Fe₂O₃ indukovaných buď teplotou nebo tlakem je zobrazeno na obrázku 26a, b. Konečným produktem všech teplotně indukovaných transformací probíhajících v oxidační atmosféře je vždy hematit. Jak však vidíme na obrázku 26a, změnou morfologie prekursoru (duté nanočástice β -Fe₂O₃), popřípadě zabudováním částic do matrice (γ -Fe₂O₃ do SiO₂ matrice) lze docílit přípravy rozdílných meziproduktů. Tlakem indukované transformace jednotlivých polymorfů jdou téměř vždy totožnou cestou nejprve na produkt tzv. perovskitové struktury. Následné zvýšení tlaku vede ke vzniku tzv. post-perovskitových struktur.^{96–105} Po uvolnění tlaku můžeme pozorovat rekrystalizaci na hematit u všech polymorfů Fe₂O₃ s výjimkou polymorfu β -Fe₂O₃, který si po uvolnění tlaku ponechává deformovanou monoklinickou strukturu nové stabilní formy fáze ζ -Fe₂O₃.⁷⁹

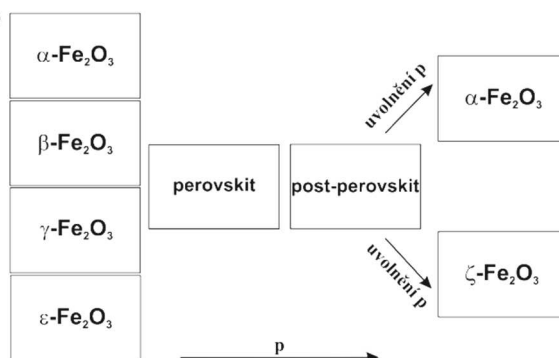
Teplotou indukované transformace

a)



Tlakem indukované transformace

b)



Obrázek 26. Schématické znázornění transformačních procesů polymorfů Fe₂O₃ v závislosti na typu dodané energie a) teplotou, b) tlakem

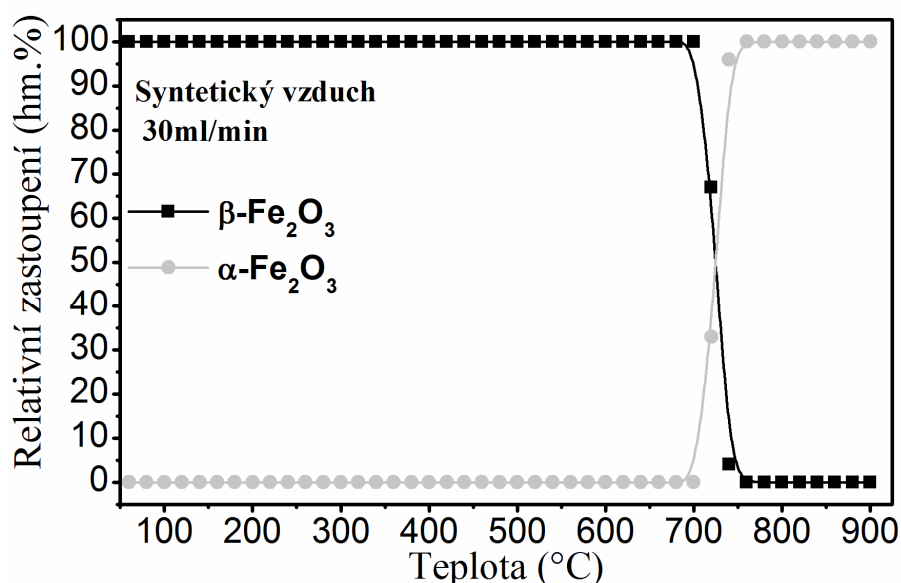
Jak lze z předchozí fyzikálně-chemické charakterizace vidět, námi připravené nanočástice β -Fe₂O₃ neobsahují žádné příměsi, či nečistoty ve formě jiných oxidů železa. Z tohoto důvodu jsme se rozhodli podrobit nanočástice fáze β -Fe₂O₃ různým teplotně indukovaným transformacím v rozdílných okolních atmosférách. Hlavní motivací pro tyto experimenty byla snaha najít nový polymorf, popřípadě nové stabilní sloučeniny vznikající ze vzácné formy nanočástic β -Fe₂O₃. Jako okolní plynná prostředí byla vybrána:

- oxidační atmosféra za použití syntetického vzduchu (O₂);
- redukční atmosféra za použití vodíku (H₂);
- inertní atmosféra za přítomnosti dusíku (N₂);
- atmosféra oxidu uhličitého (CO₂) a oxidu uhelnatého (CO).

Dalším důvodem pro tyto transformace bylo doplnění transformačních mechanismů také o fázi β -Fe₂O₃, jelikož doposud byly teplotou indukované syntézy prováděny většinou pouze u běžně se vyskytujících polymorfů Fe₂O₃ (α -Fe₂O₃ a γ -Fe₂O₃). Transformační mechanismus byl vždy během měření *in situ* monitorován pomocí XRD a výsledná čistota vzniklých meziproductů, či finálních produktů ověřena také pomocí ⁵⁷Fe Mössbauerovy spektroskopie.

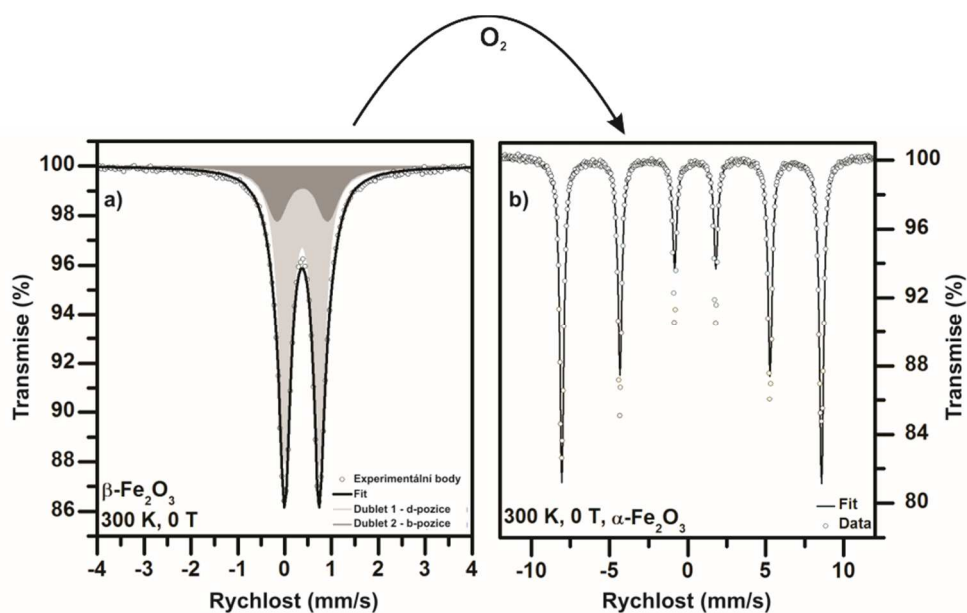
4.1 Transformace v oxidační atmosféře syntetického vzduchu (O₂)

Nanočástice β -Fe₂O₃ byly nejprve vystaveny okolní atmosféře syntetického vzduchu, abychom potvrdili předem pozorovaný přímý transformační mechanismus na fázi α -Fe₂O₃ a vyloučili tak přítomnost jiné fáze, popřípadě vliv morfologie na tento proces. Z *in situ* XRD průběhu této transformace (obrázek 27) vidíme, že transformace probíhá v intervalu teplot ~700 až 750 °C. Zvýšená teplota přechodu na fázi α -Fe₂O₃ o téměř 100 °C může být způsobena přítomností dvojí velikostní frakce nanočástic β -Fe₂O₃.



Obrázek 27. Teplotní závislost relativního zastoupení jednotlivých fází během teplotní transformace nanočástic β -Fe₂O₃ v oxidační atmosféře syntetického vzduchu

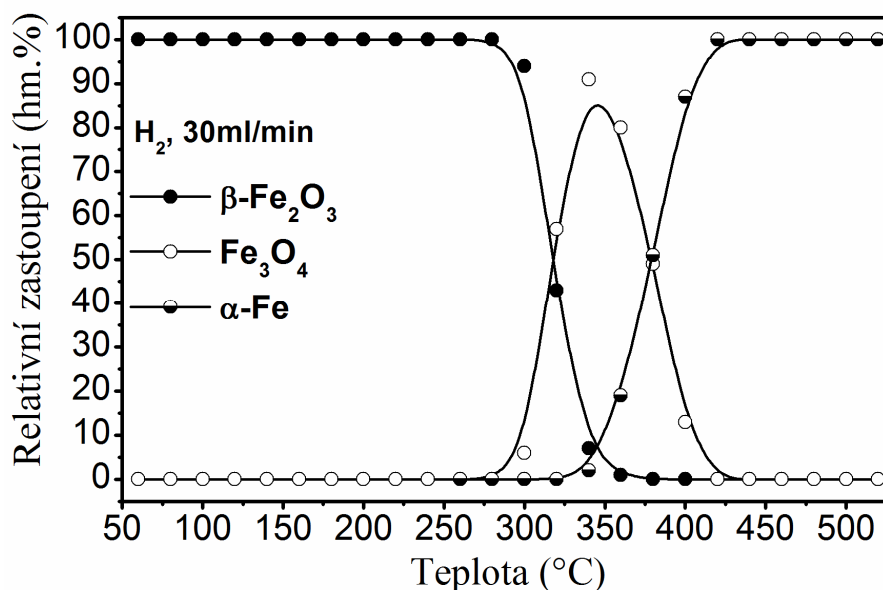
Mössbauerovská spektra prekurzoru a vznikajícího produktu jsou znázorněna na obrázku 28a, b, jejich hyperjemné parametry lze potom najít v Tabulce 3. Jak již víme z předchozího textu, mössbauerovské spektrum nanočástic β -Fe₂O₃ se fituje pomocí dvou dubletů s poměrem spektrálních čar 3 : 1 reflektující krystalografické uspořádání. Výsledný produkt svým profilem i hyperjemnými parametry odpovídá jednoznačně kationtům Fe³⁺ nacházejících se v oktaedrických pozicích krystalové struktury fáze α -Fe₂O₃. Ze spektra lze také jednoznačně vyloučit přítomnost jiných příměsí, či nečistot.



Obrázek 28. Mössbauerovské spektra transformace $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v O_2 atmosféře, a) původní nanočástice $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, b) výsledný produkt, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

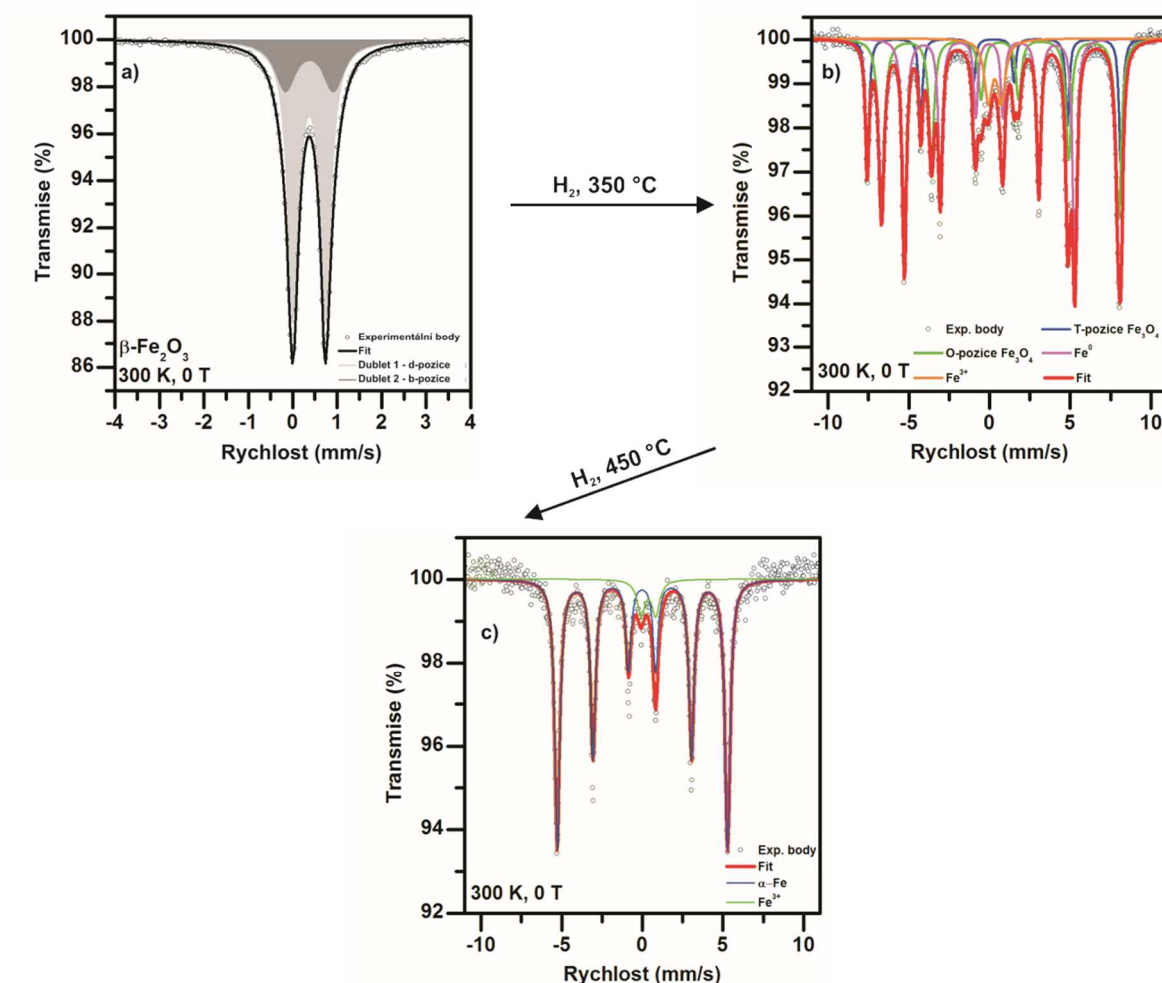
4.2 Transformace v redukční atmosféře (H_2)

In situ průběh měřený pomocí XRD v redukční atmosféře je zobrazen na obrázku 29, a jak lze vidět, tak úplná transformace na $\alpha\text{-Fe}$ nastává mírně nad teplotou $\sim 400^\circ\text{C}$ s meziproduktem vznikajícím nad teplotou $\sim 300^\circ\text{C}$ ve formě fáze Fe_3O_4 . Vznikající magnetit není úplně čistý, obsahuje také nepatrné množství použitého prekursoru $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Při této transformaci se uplatňuje redukční mechanismus, kdy postupným snižováním valenčního stavu v důsledku přítomnosti redukčního plynu se nakonec dostáváme až na nulamocný stav Fe. Z hlediska praktického využití je tedy možné buď připravit nanočástice nulamocného železa (nZVI), popřípadě úpravou podmínek syntetizovat čistou fázi Fe_3O_4 (například redukce při teplotě $\sim 300^\circ\text{C}$ a prodloužení doby žhání).



Obrázek 29. Teplotní závislost relativního zastoupení jednotlivých fází během teplotní transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v redukční vodíkové atmosféře

Mössbauerovská charakterizace produktů vznikajících transformací v redukční atmosféře je zobrazena na obrázku 30a, b, c, s odvozenými mössbauerovskými hyperjemnými parametry uvedenými v Tabulce 3. Mössbauerovské spektrum na obrázku 30b obsahuje celkem čtyři spektrální komponenty, kdy dvě z nich jsou odrazem dvou neekvivalentních oktaedrických a tetraedrických pozic v magnetitu. Trojmocný dublet odpovídá zbytku prekursoru fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a v mössbauerovském spektru také vidíme ještě sextet, který svými hyperjemnými parametry značí přítomnost již plně zredukovaných nanočástic nZVI. Mössbauerovské spektrum na obrázku 30c lze fitovat jedním sextetem s hyperjemnými parametry patřícími nanočásticím nZVI a jedním trojmocným dubletem, který odpovídá přítomnosti tenké zoxidované slupky na povrchu nanočástic nZVI.

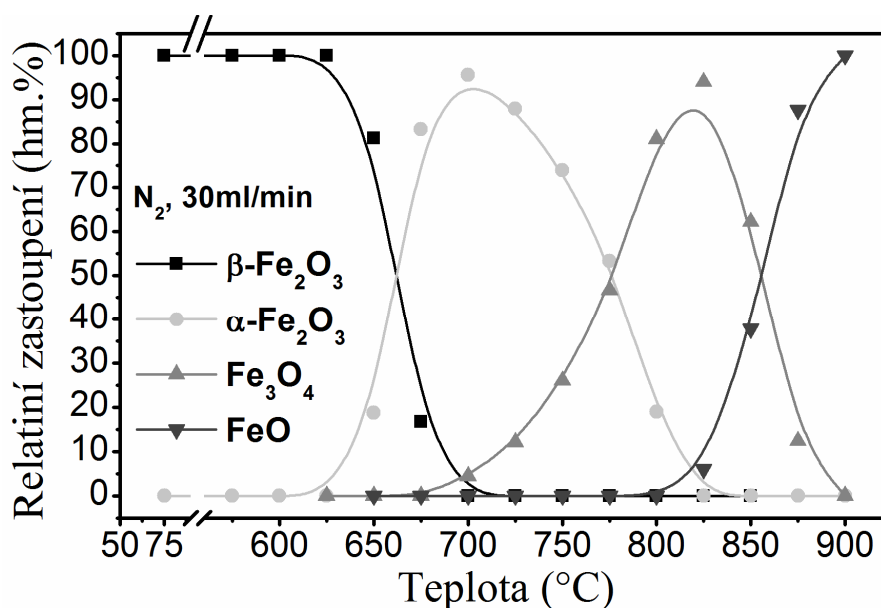


Obrázek 30. Mössbauerovská spektra při transformacích v redukční H_2 atmosféře; a) původních nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, b) meziproduktu magnetitu a c) výsledného nZVI

4.3 Transformace v inertní atmosféře (N_2)

Transformace nanočástic polymorfu $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v dusíkové atmosféře probíhá komplikovaněji, se vznikem více meziproduktů, než tomu bylo v předešlých dvou případech. *In situ* experiment v XRD komůrce (obrázek 31) nám ukazuje, že konečným produktem při nejvýše dosažitelné teplotě komůrky je FeO (wüstit), který se na difrakčních záznamech začíná projevovat kolem teploty $\sim 825^\circ\text{C}$. Lze také říci, že při transformaci v inertní atmosféře dochází ke třem strukturním změnám fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. První změna je ryze krystalografického charakteru, kdy dodaná energie podněcuje rekrytalizaci kubické krystalové struktury $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na rhomboedrální krystalovou strukturu fáze $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Děje se tak kolem teploty v intervalu ~ 625 až 700°C . Druhá změna krystalové struktury zpět na kubickou mříž nastává nad teplotou $\sim 700^\circ\text{C}$, kdy je tato přeměna doprovázena změnou valenčního stavu. Dochází

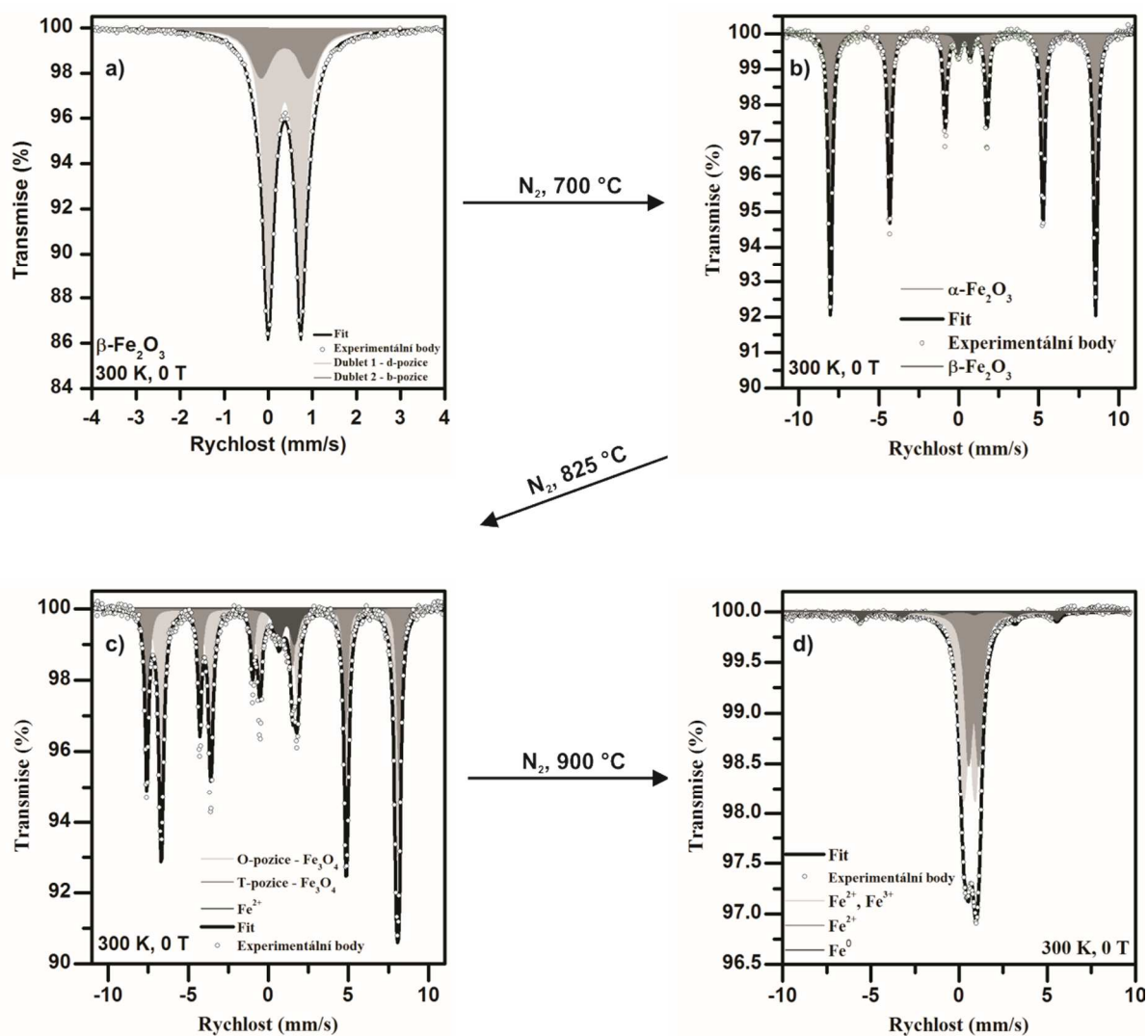
k částečné redukci železa ve stavu 3+ na železo ve stavu 2+, výsledný produkt tak obsahuje oba valenční stavy současně, a jedná se o magnetit. K poslední změně dochází kolem teploty $\sim 825^\circ\text{C}$, kdy pozorujeme vznik fáze FeO. Tyto výsledky naznačují, že inertní dusíková atmosféra ve spojení s vysokými teplotami se chová jako mírně redukční prostředí. Tento děj je pravděpodobně důsledkem zvýšené difuze iontů kyslíku ve struktuře studovaných materiálů inicializovaných dodáním tepelné energie, popřípadě snahou o vyrovnání parciálních tlaků v čistě dusíkaté atmosféře uvolněním kyslíku ze struktury.



Obrázek 31. Teplotní závislost relativního zastoupení jednotlivých fází během teplotní transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v inertní dusíkové atmosféře

Abychom se podívali detailněji na transformační mechanismy a zjistili o nich co nejvíce informací, zopakovali jsme experimenty několikrát po sobě a vždy, když byl obsah jednotlivých produktů na svém maximu relativního zastoupení, zastavili jsme měření a takto připravený produkt podrobili také ^{57}Fe Mössbauerovské charakterizaci. Jednotlivá spektra lze vidět na obrázku 32 s odvozenými mössbauerovskými hyperjemnými parametry uvedenými v Tabulce 3. Lze si povšimnout, že ani jeden meziprodukt transformace, popřípadě konečný produkt nejsou perfektně čisté, ale obsahují určité příměsi. Spektrum naměřené po transformaci při teplotě $\sim 700^\circ\text{C}$ lze fitovat jedním sextetem a jednou dubletovou spektrální komponentou. Z polohy rezonančních linií a jejich mössbauerovských hyperjemných parametrů lze jednoznačně říct, že sextet patří fázi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a dublet odpovídá zbytku prekursoru nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, které ještě nejsou zcela transformovány. Vzhledem k malému

zastoupení nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je téměř nemožné fitovat tuto příměs dvěma dublety, jak je pro tento polymorf Fe_2O_3 běžné. Druhý meziprodukt naměřený po transformaci při teplotě $\sim 825^\circ\text{C}$ se v mössbauerovském spektru projevuje přítomností dvou sextetů a jednoho dubletu. Dva sextety patří fázi Fe_3O_4 , přitom sextet s větším hyperjemným magnetickým polem reflektuje kationty Fe^{3+} v tetraedrických pozicích, zatímco sextet s menším hyperjemným magnetickým polem je typický pro kationty smíšené valence (Fe^{2+} a Fe^{3+}) v oktaedrických pozicích spinelové struktury fáze Fe_3O_4 . Za předpokladu téměř stejného f -faktoru pro oktaedrické a tetraedrické pozice můžeme říct, že magnetit připraven transformacemi nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v inertní dusíkové atmosféře, není stechiometrický, neboť poměr iontů $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ vypočítaný z jednotlivých spektrálních ploch není roven hodnotě 0,5.¹¹ Dublet na obrázku 32c patří svými parametry iontu Fe^{2+} , což značí, že některé částice již podstoupily změnu valenčního stavu indukovanou redukční atmosférou na mocenství 2+. Mössbauerovské spektrum konečného produktu v inertní dusíkové atmosféře za nejvyšší dosažitelné teploty je zobrazeno na obrázku 32d. Pozorujeme dvě dubletové komponenty, lišící se zřetelně v hodnotách parametru izomerního posunu a kvadrupólového štěpení. První dublet odpovídá, zejména díky nižším hodnotám izomerního posunu, smíšené valenci kationtů Fe^{2+} a Fe^{3+} nacházející se na povrchových vrstvách nanočástic, zatímco druhý dublet odpovídá kationtu Fe^{2+} , který se nachází více ve vnitřní struktuře měřeného vzorku. Kromě dvou dubletů lze ve spektru také nalézt přítomnost sextetu, který svými hyperjemnými parametry odpovídá již počátku formování nanočástic nulamocného železa. Z mössbauerovských spekter, stejně jako z difrakčních záznamů, můžeme tedy zcela jistě říct, že pomocí transformací nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v inertní dusíkové atmosféře jsme schopni připravit termodynamicky nestabilní fázi FeO (wüstit) s mírnou příměsí ve formě nanočástic nulamocného železa.

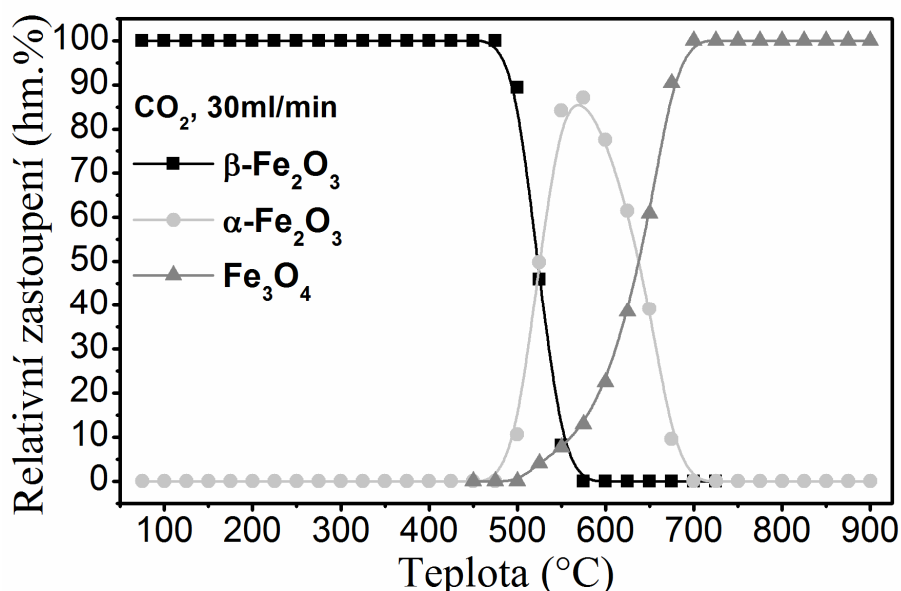


Obrázek 32. Mössbauerovská spektra při transformacích v N_2 atmosféře; a) původních nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, b) meziproduktu po transformaci při teplotě $\sim 700^\circ\text{C}$, c) meziproduktu po transformaci při teplotě $\sim 825^\circ\text{C}$ a d) koncového produktu po transformaci při teplotě $\sim 900^\circ\text{C}$

4.4 Transformace v CO_2 atmosféře

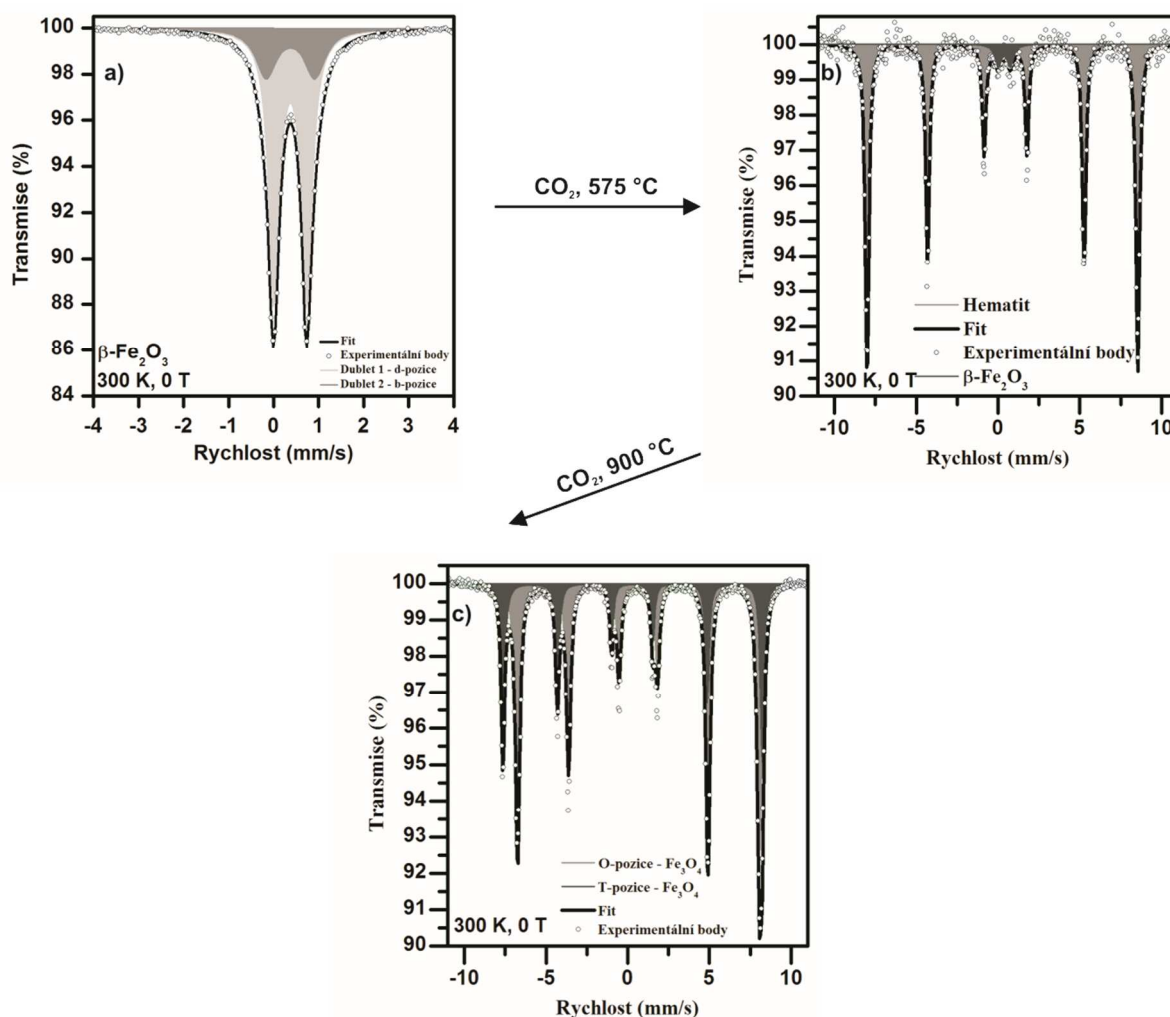
Abychom porovnali děje, které jsme pozorovali v inertním prostředí dusíku, rozhodli jsme se podrobit nanočástice $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ také teplotním transformacím v okolním prostředí oxidu uhličitého, který je považován za inertní plyn pro oxid železitý. Obecně můžeme říct, že transformační proces probíhá obdobně jako v případě dusíkové atmosféry, avšak s tím rozdílem, že výsledným produktem je fáze Fe_3O_4 , zatímco v případě N_2 atmosféry to byla fáze FeO . Jak lze vidět na obrázku 33, stejně jako v předchozím případě dochází k rekrytalizaci prekursoru na fázi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v intervalu teplot ~ 475 až 575°C . Dalším krokem

je transformace na kubickou spinelovou strukturu Fe_3O_4 , která je rovněž doprovázena změnou valenčního stavu, končící na teplotě $\sim 700^\circ\text{C}$. Žádné další strukturní ani valenční změny nejsou pozorovány až po nejvyšší dosažitelnou teplotu $\sim 900^\circ\text{C}$. Lze tudíž říct, že přítomnost oxidu uhličitého poskytuje mírně redukční prostředí, avšak s pomalejším procesem redukce než tomu bylo v případě inertní dusíkové atmosféry.



Obrázek 33. Teplotní závislost relativního zastoupení jednotlivých fází během teplotní transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v atmosféře oxidu uhličitého

Detailnější pohled na mikro-okolí zkoumaného atomu, produktu vzniklého při teplotě žhání $\sim 575^\circ\text{C}$, pomocí Mössbauerovy spektroskopie značí přítomnost jak fáze $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tak i výskyt prekursoru nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (obrázek 34b), s odvozenými mössbauerovskými hyperjemnými parametry uvedenými v Tabulce 3. Stejně jako v předešlém případě je nemožné rozlišit zastoupení *b* a *d*-pozic z důvodu malého množství těchto nanočástic ve vzorku. Finální produkt pohledem Mössbauerovy spektroskopie je zobrazen na obrázku 34c. Ve spektru lze rozlišit pouze dvě spektrální komponenty, dva sextety, které svými hyperjemnými parametry odpovídají fázi Fe_3O_4 . Poměr jednotlivých spektrálních komponent (při předpokladu totožných hodnot *f*-faktoru pro obě krystalografické pozice) je roven hodnotě 0,515. Z tohoto výsledku je tedy možné říct, že transformací nanočástic v CO_2 atmosféře jsme schopni připravit téměř perfektně stechiometrický magnetit bez přítomnosti jakýchkoliv nečistot, či příměsí.



Obrázek 34. Mössbauerovská spektra při transformacích v CO_2 atmosféře; a) původních nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, b) meziproductu po transformaci při teplotě $\sim 575\text{ }^\circ\text{C}$ a c) koncového produktu po transformaci při teplotě $\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$

Závěrem lze říct, že výše popsané teplotní transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prokázaly polymorfismus oxidů železa, kdy jednoduše dodáním energie ve formě tepla a přítomnosti různé reakční směsi lze připravit nespočet výsledných produktů, lišících se krystalovou strukturou, či stechiometrií. Velice zajímavou se jeví zejména transformace v inertních atmosférách, kdy lze připravit teplotně nestabilní sloučeninu FeO . Dále jsme prokázali jak komplexní technikou je ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie, kdy pomocí této techniky můžeme perfektně rozlišit mezi jednotlivými, železo obsahujícími fázemi. Do budoucna by bylo příhodné se zaměřit na studium teplotních transformací nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v pórech křemíkové matrice, která bude jistě ovlivňovat výše zmíněné transformace a může vést k nalezení nových fází. V neposlední řadě, což bude zmíněno v další kapitole, jsme pomocí

těchto transformací našli nový, efektivní a cenově příhodný způsob přípravy velmi vzácného Haagova karbidu (χ -Fe₅C₂).

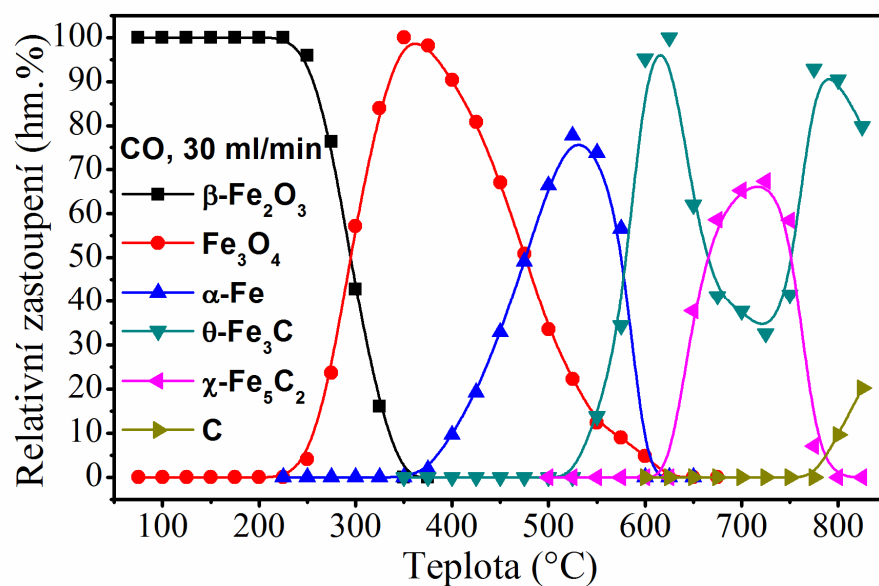
Tabulka 3. Hodnoty hyperjemných parametrů odvozených z Mössbauerovských spekter pro meziprodukty a výsledné produkty transformací polymorfu β -Fe₂O₃ v různých atmosférách kde T je teplota měření, δ je izomerní posun, ΔE_Q je kvadrupólové štěpení, B_{hf} je hyperjemné magnetické pole a RA relativní spektrální plocha pro každou komponentu

Vzorek	Atmosféra	T (K)	Komponenta	δ $\pm 0,01$ (mm/s)	ΔE_Q $\pm 0,01$ (mm/s)	B_{hf} $\pm 0,3$ (T)	RA ± 1 (%)	Označení
β -Fe ₂ O ₃ (prekurzor)		300	Dublet 1	0,38	1,08	---	25	b-pozice
			Dublet 2	0,37	0,73	---	75	d-pozice
α -Fe ₂ O ₃	O ₂	300	Sextet	0,37	-0,21	51,7	100	O-pozice
Fe ₃ O ₄	H ₂	300	Sextet 1	0,28	0,00	48,78	18	T-pozice
			Sextet 2	0,65	0,00	45,60	37	O-pozice
			Sextet 3	0,00	0,00	33,00	36	Fe ⁰
			Dublet	0,34	0,81	---	9	Fe ³⁺
nZVI	H ₂	300	Sextet	0,00	0,00	32,9	91	Fe ⁰
			Dublet	0,38	0,90	---	9	Fe ³⁺
α -Fe ₂ O ₃	N ₂	300	Sextet	0,37	-0,21	51,4	96	O-pozice
			Dublet	0,36	0,74	---	4	Fe ³⁺
Fe ₃ O ₄	N ₂	300	Sextet 1	0,28	0,01	48,9	32	T-pozice
			Sextet 2	0,66	0,00	45,6	62	O-pozice
			Dublet	1,15	0,98	---	6	Fe ²⁺
FeO	N ₂	300	Sextet	0,00	0,00	33,5	2	Fe ⁰
			Dublet 1	0,60	0,67	---	58	Fe ²⁺ , Fe ³⁺
			Dublet 2	0,84	0,58	---	40	Fe ²⁺
α -Fe ₂ O ₃	CO ₂	300	Sextet	0,37	-0,21	51,4	95	O-pozice
			Dublet	0,39	0,74	---	5	Fe ³⁺
Fe ₃ O ₄	CO ₂	300	Sextet 1	0,66	0,00	46,0	66	O-pozice
			Sextet 2	0,29	0,01	49,3	34	T-pozice

5. Transformace fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v CO atmosféře

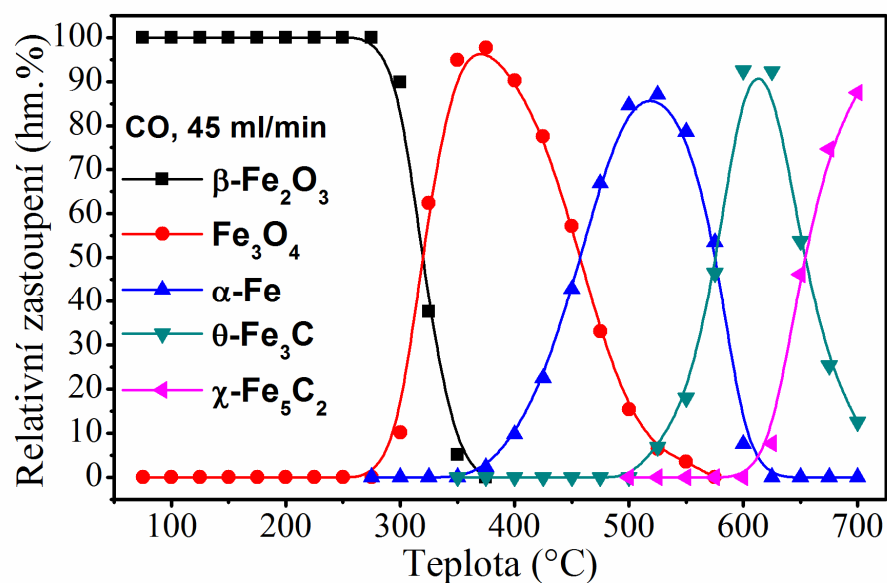
Že všechny výše zmíněné transformace měly svůj význam a že se opravdu vyplatí věnovat čas i úsilí základnímu výzkumu si ukážeme v následujících odstavcích. Transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v CO atmosféře je kombinací redukce s postupným navazováním uhlíku do sloučeniny, tzv. nauhličením. Jak lze vidět z *in situ* XRD měření (obrázek 35), konečným produktem při teplotě $\sim 800^\circ\text{C}$ je karbid železa ($\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, cementit), na který jsme se dostali přechodem přes určité meziprodukty, jako je Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}$ a $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ (Haagův karbid). Obvykle vzniká nejprve metastabilní vzácná forma Haagova karbidu, která po čase přechází na stabilní cementit. Tahle transformace je vidět nad teplotou $\sim 600^\circ\text{C}$. Ovšem pozorování stabilní fáze cementitu, ze kterého následným zvýšením teploty vzniká metastabilní forma Haagova karbidu, je neobvyklým jevem. Důvodem pro tuto transformaci může být povaha startovacího materiálu, fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, který, jak je známo, může díky malé hodnotě povrchové a Gibbsovy energie existovat pouze v nanosvětě.³⁶ Dalším důvodem tohoto neobvyklého transformačního mechanismu může být také přítomnost dvou velikostních frakcí nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

V posledních letech lze najít v literatuře několik syntetických postupů vedoucích k přípravě Haagova karbidu různé čistoty.^{106–109} V porovnání s oxidy železa vykazují karbidy obecně mnohem větší hodnoty saturační magnetizace a nacházejí uplatnění zejména jako kontrastní látky při zobrazení magnetickou rezonancí,^{110,111} popřípadě se tento materiál testuje jako vhodný materiál při cíleném transportu léčiv využívaném pro léčbu rakoviny.^{108,112} Mimo uplatnění v medicíně byly nanočástice $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ využity jako podpůrný katalyzátor ve Fischer-Tropschově syntéze,¹⁰⁶ či se využila jejich antibakteriální aktivita proti gram-negativní *Escherichia coli*, či gram-positivní *Staphylococcus aureus*.¹⁰⁹ Ještě než se dostaneme k ukázce využití námi připravených nanočástic $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, popíšeme si nejprve optimalizovanou přípravu, ukážeme velikost připravených nanočástic a ověříme jejich čistotu.



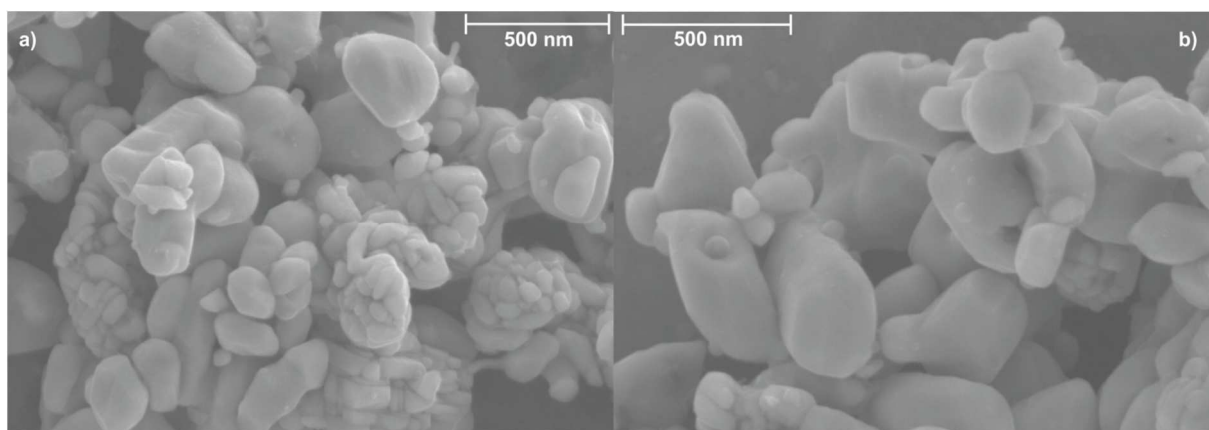
Obrázek 35. Teplotní závislost relativního zastoupení jednotlivých fází během teplotní transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v atmosféře oxidu uhelnatého

Optimalizací podmínek teplotní transformace fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v atmosféře oxidu uhelnatého jsme schopni připravit stabilní vzácnou formu $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$. Tato nová syntetická metoda se tak řadí k již publikovaným přípravám, avšak s daleko vyšší čistotou a výtěžností než ve výše zmíněných článcích. Průběh experimentu monitorovaný pomocí *in situ* XRD lze vidět na obrázku 36, kdy oproti původnímu experimentu končíme na teplotě žíhání $\sim 700^\circ\text{C}$, zvýšili jsme průtok plynu z 30 ml/min na 45 ml/min a prodloužili dobu žíhání na teplotě $\sim 700^\circ\text{C}$ po dobu 10 minut. Touto optimalizací podmínek jsme docílili čistoty nanočástic $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ přes 95 %, zbylých 5 % procent potom patří stabilnější fázi $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$. Velkou motivací do budoucna pro nás tak je snaha zvýšit zastoupení nanočástic $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ v připraveném vzorku na 100% čistotu.



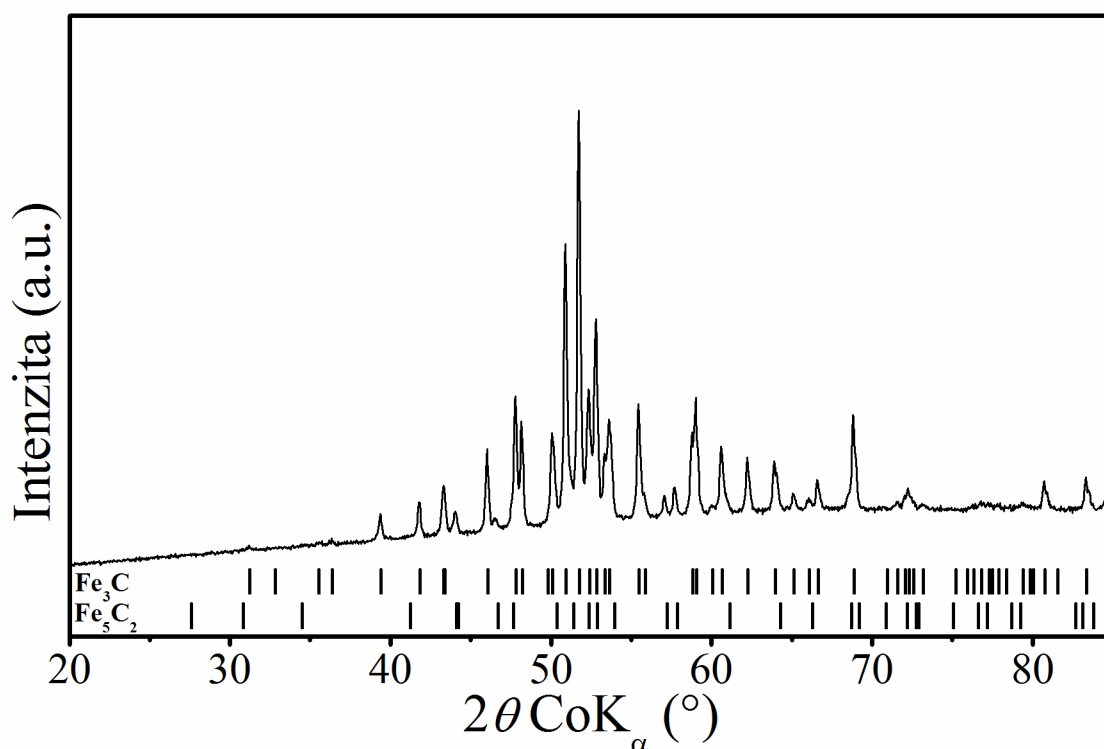
Obrázek 36. Teplotní závislost relativního zastoupení jednotlivých fází během teplotní transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v atmosféře oxidu uhelnatého po úpravě podmínek syntézy ve snaze připravit co nejčistší formu $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$

Podle snímků ze skenovací elektronové mikroskopie (obrázek 37a, b) můžeme říct, že došlo k nárůstu velikosti nanočástic, způsobené sintrací částic za zvýšené teploty. Velikost středních koherentních domén se zvýšila z původních 27 nm pro $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na 77 nm pro Haagův karbid. Z těchto snímků lze také vidět přítomnost větších a menších útvarů, což může naznačovat zachování dvojího zastoupení velikostní distribuce.



Obrázek 37. Snímky Haagova karbidu pořízené pomocí skenovací elektronové mikroskopie

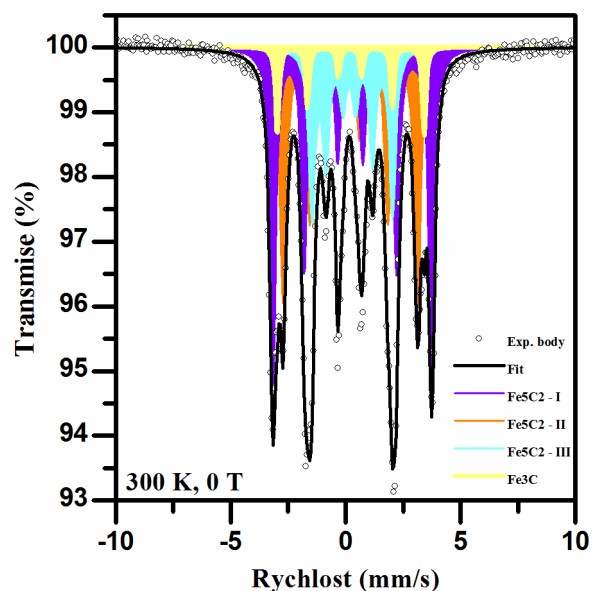
Čistota připravených nanočástic Haagova karbidu byla monitorována pomocí XRD záznamu a pomocí ^{57}Fe Mössbauerovy spektroskopie. Jak lze vidět z difrakčního záznamu (obrázek 38), většina difrakcí odpovídá jednoznačně přítomnosti $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, ovšem důležité je podotknout, že pozorujeme také přítomnosti stabilnějšího karbidu $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$. Pro lepší kvantifikaci zastoupení jednotlivých forem karbidů jsme naměřili mössbauerovské spektrum při pokojové teplotě.



Obrázek 38. XRD záznam nanočástic $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$

Mössbauerovské spektrum na obrázku 39 je fitováno čtyřmi sextety, kdy tři z nich odpovídají třem neekvivalentním kationtovým pozicím v krystalové struktuře Haagova karbidu a čtvrtá spektrální komponenta patří cementitu. Mössbauerovské hyperjemné parametry všech komponent jsou uvedeny v Tabulce 4. Rozlišení tří sextetů je zřetelné na základě hyperjemného magnetického pole a rozdílných hodnot kvadrupólového štěpení.¹¹³ Přítomnost čtvrtého sextetu, značící příměs ve formě cementitu (Fe_3C), je pravděpodobně způsobena transformací některých nanočástic na tento stabilnější produkt. I tak se ale jedná o velmi čistý materiál, kde Haagův karbid zaujímá téměř 95% podílu, což je minimálně srovnatelné s pracemi publikovaných v prestižních vědeckých časopisech.^{107,108,111} Můžeme

tedy říct, že pomocí teplotní transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jsme schopni připravit téměř čistý vzácný Haagův karbid.



Obrázek 39. ^{57}Fe Mössbauerovské spektrum nanočástic $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ naměřené při pokojové teplotě

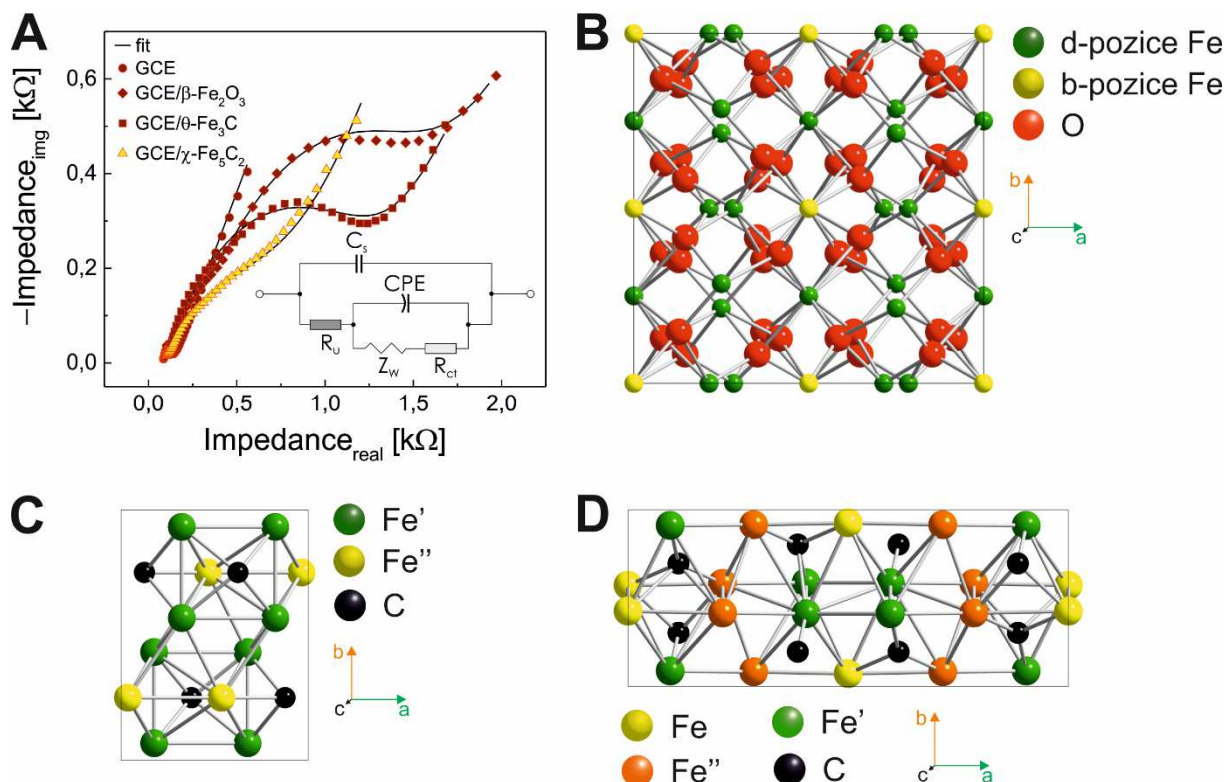
Tabulka 4. Hodnoty hyperjemných parametrů odvozených z Mössbauerovského spektra Haagova karbidu, kde T je teplota měření, δ je izomerní posun, ΔE_Q je kvadrupólové štěpení, B_{hf} je hyperjemné magnetické pole a RA relativní spektrální plocha pro každou komponentu

T (K)	Komponenta	δ $\pm 0,01$ (mm/s)	ΔE_Q $\pm 0,01$ (mm/s)	B_{hf} $\pm 0,3$ (T)	RA ± 1 (%)	Označení
300	Sextet 1	0,24	0,09	21,5	39	$\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ - I
	Sextet 2	0,17	0,06	18,2	33	$\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ - II
	Sextet 3	0,22	0,13	10,9	22	$\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ - III
	Sextet 4	0,20	0,03	19,9	6	$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$

5.1 Elektrochemické vlastnosti nanočástic Haagova karbidu

Abychom ověřili využitelnost připravených nanočástic Haagova karbidu v reálných aplikacích, podrobili jsme je nejprve měřením elektrochemickou impedanční spektroskopií k zjištění jejich vodivostních vlastností. Všechny tyto experimenty byly provedeny v 0,1 mol L⁻¹ roztoku KCl, který zajišťoval funkci podpůrného elektrolytu, a který obsahoval 5 mmol L⁻¹ ferrykyanid [Fe(CN)⁶]^{3-/4-} (redoxní sonda). Všechny testované materiály byly nanесeny na povrch elektrody ve formě vodné suspenze, která po zaschnutí vytvoří na povrchu elektrody tenký film. Ostatní parametry měření byly nastaveny takto: amplituda střídavého napětí 5 mV, hodnota potenciálu 220 mV a rozsah použitých frekvencí 0,1 Hz–100 kHz. Všechna naměřená data byla fitována pomocí Randlesova ekvivalentního obvodu^{114,115} (obrázek 40a), kde R_u je odpor elektrolytu, C_s značí kapacitu vytvářenou mezi dráty pracovní elektrody a proudovým převodníkem (potenciostatem), R_{ct} je parametr důležitý pro popis odporu přenosu náboje (tzv. charge-transfer resistance) a Z_w je parametr difuze známý jako Warburgova impedance. CPE (constant phase element) popisuje různé nepravidelnosti jako například drsnost, porozitu, či změnu geometrie elektrody. Na obrázku 40 lze vidět Nyquistův graf čisté GC elektrody (glassy carbon, tzn. vyrobené ze skelného uhlíku) a GC elektrody modifikované pomocí různých materiálů (β -Fe₂O₃, θ -Fe₃C a χ -Fe₅C₂). Z Nyquistova grafu, určením průměru půlkruhu, jsme schopni popsat kinetiku transferu elektronu k povrchu elektrody. Jinými slovy určujeme odpor, který klade nanесená vrstva nanočástic, průchodu elektronu z elektrolytu k povrchu elektrody. Nejnižší hodnoty R_{ct} jsme naměřili pro čistou GC elektrodu, která při absenci jakékoliv vrstvy na svém povrchu neklade téměř žádný odpor pro průchod elektronu z elektrolytu. Když naopak nanесeme na povrch elektrody nanočástice ve formě prekursoru β -Fe₂O₃, popřípadě θ -Fe₃C a χ -Fe₅C₂ tak vidíme, že dojde k rapidnímu vzrůstu hodnot R_{ct} . Je zřetelné, že tenký film na povrchu elektrody vytváří bariéru, která snižuje kinetiku transferu elektronu. Rozdílné hodnoty R_{ct} pro jednotlivé materiály souvisí s jejich krystalovou strukturou, pro jednotlivé materiály zobrazenou na obrázku 40 b-d. Bylo prokázáno, že zakomponování uhlíkových atomů do struktury přechodných kovů výrazně zlepšuje vodivostní vlastnosti těchto materiálů.¹¹⁶ Z tohoto důvodu usuzujeme, že nanočástice β -Fe₂O₃ se budou chovat z elektrochemického hlediska hůře, než uhlík obsahující karbidy. Naopak přítomnost tří neekvivalentních kationtových pozic železa ve struktuře Haagova karbidu, a taktéž více atomů uhlíku než u cementitu, je zodpovědná za výrazně lepší elektrochemické chování Haagova karbidu v porovnání s cementitem.

Jednotlivé hodnoty R_{ct} jsou poté pro modifikovanou elektrodu pomocí nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \sim 1580 \Omega$, cementitu $\sim 1205 \Omega$, Haagova karbidu $\sim 682 \Omega$.

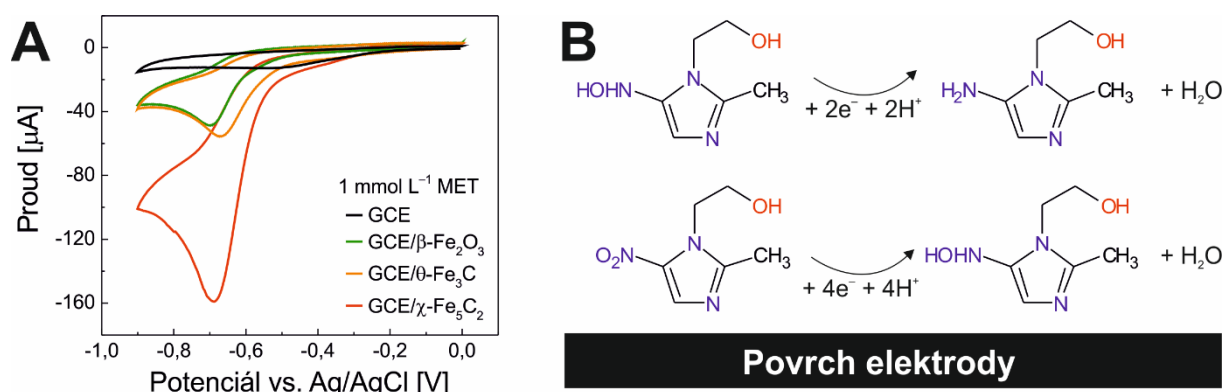


Obrázek 40. A) Nyquistův graf GC elektrody ($\bullet$), a modifikovaných elektrod pomocí nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\blacklozenge$), $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ ($\blacksquare$) a $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ ($\blacktriangle$). Vložený obvod odpovídá Randlesovu ekvivalentnímu obvodu, pomocí kterého byla data fitována. Obrázky B) $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, C) $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ a D) $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ znázorňují jednotlivé krystalografické struktury

Naměřené impedanční charakteristiky jsme využili k porovnání s daty získanými pomocí cyklické voltametrie při detekci antibiotika metronidazolu (2-methyl-5-nitroimidazol-1-ethanol). Toto antibiotikum vykazuje výraznou aktivitu proti anaerobním prvokům a bakteriím.¹¹⁷ Bylo také prokázáno využití metronidazolu na léčbu trichomoniázy,¹¹⁸ Crohnovy choroby,¹¹⁹ či infekci způsobené *Helicobacterem pylori*.¹²⁰ Jeho užívání může bohužel negativně ovlivňovat lidské zdraví, a proto je vhodné vyvinout vhodnou metodu pro jeho citlivou detekci. Elektrochemické metody jsou vhodné na detekci tohoto antibiotika především díky jeho chemické struktuře (přítomnost nitro skupiny).^{121–123} Do dnešního dne tak bylo vyrobeno mnoho senzorů na detekci tohoto antibiotika různé

povahy využívající přítomnosti DNA, uhlíkových nanotrubiček, či funkcionalizovaného grafenu.^{124–127} Hlavní výhodou námi připraveného senzoru obsahujícího nanočástice Haagova karbidu je jeho reprodukovatelnost, nízká cena a citlivost měření.

Obrázek 41A znázorňuje cyklický voltamogram čisté a třemi materiály modifikované elektrody ze skelného uhlíku popisující detekci metronidazolu. Charakteristický pík kolem $-0,7$ V, značící redukci nitroaromatických sloučenin, je pozorován pro všechny testované elektrody ovšem s lišící se proudovou odezvou. Tato měření perfektně reflektují data z impedanční spektroskopie, kdy materiál s nejmenším odporem, Haagův karbid, vykazuje největší proudovou odezvu na měřené antibiotikum. Mechanismus redukce metronidazolu je zobrazen na obrázku 41B a lze jej rozdělit do dvou reakčních procesů. Prvním je přímá elektrochemická redukce metronidazolu spojená se čtyř-elektronovou redukcí nitro skupiny na hydroxylamin a následná dvou-elektronová redukce hydroxylaminové skupiny na amino skupinu.



Obrázek 41. A) Cyklický voltamogram GC elektrody (GCE, černá čára) a modifikované uhlíkové elektrody pomocí nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (zelená čára), cementitu $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ (oranžová čára) a Haagova karbidu $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ (červená čára). B) Mechanismus redukce metronidazolu z elektrochemického hlediska

V poslední části jsme ukázali, že teplotní transformací nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v atmosféře oxidu uhelnatého jsme schopni připravit vysoce čistou fázi Haagova karbidu, která může být dále využita jako senzor pro detekci antibiotik. Tato jednoduchá metoda přípravy může posloužit jako předloha pro hledání nových vzácných fází, či polymorfů například při transformacích fáze $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Do budoucna by bylo vhodné zakomponovat nanočástice $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nebo $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ do pórů křemíkové matrice, omezit možnost růstu a sintrace nanočástic,

a sledovat teplotní produkty a meziprodukty vznikající při transformacích v různých okolních atmosférách.

6. Závěr

V rámci předložené disertační práce byly diskutovány fyzikálně-chemické vlastnosti vzácné formy oxidu železitého, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Stěžejními technikami pro popis magnetických vlastností byly ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie a magnetizační techniky (SQUID). Pomocí těchto technik jsme stanovili hodnotu Néelovy teploty, Weissovy teploty, Curieho konstanty, a také údaje doplňující magnetický přechod o magnetickou entalpii a entropii. Díky teplotnímu vývoji mössbauerovských spekter jsme mohli vypočítat Debyeovu teplotu a efektivní vibrační hmotnost, stejně jako stanovit hlavní příspěvek k tenzoru gradientu elektrického pole. Aplikace vnějšího magnetického pole až do hodnoty 8 T pomohla stanovit přesný magnetický základní stav, kdy se ukazuje, že se fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nechová jako kolineární antiferomagnetický materiál, ale pozorujeme neúplné sklonění podmřížkových magnetizací. Elektrochemická data z cyklické voltametrie nastínila možný směr budoucích aplikací tohoto polymorfu Fe_2O_3 díky vhodné velikosti „bandgapu“ pro využití při fotokatalytických aplikacích přeměny solární energie.

Teplotní transformace fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ monitorované pomocí *in situ* XRD nám ukázaly unikátní polymorfismus oxidů železa. Různá reakční prostředí (oxidační, redukční, inertní) vedla k přípravě rozdílných výsledných produktů a meziproductů, kdy například v případě inertní dusíkové atmosféry tyto transformace vedly k přípravě vzácné formy FeO. Žiháním nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v atmosféře oxidu uhličitého jsme schopni připravit stechiometrický magnetit, popřípadě redukcí ve vodíkové atmosféře nanočástice nulamocného železa. Využitím ^{57}Fe Mössbauerovy spektroskopie pro charakterizaci vznikajících fází a meziproductů jsme jen potvrdili její jedinečné postavení při identifikaci různých železo obsahujících forem.

Samostatnou kapitolou pak byly transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v atmosféře oxidu uhelnatého. Tyto transformace představují zcela nový způsob přípravy vzácné formy Haagova karbidu s téměř 95% čistotou. Takto připravené nanočástice byly následně uplatněny při detekci antibiotika metronidazolu. Teplotní transformace v CO atmosféře nám ukázala jedinečnost nanočástic, jejich nestandardní transformační cesty a stejně tak důležitost základního výzkumu, který může vést k nalezení vzácných meziproductů a forem.

V budoucnu bude na tyto transformace navázáno uzavřením nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ do pórů křemíkové matrice, kdy omezení růstu a aglomerace nanočástic může modifikovat v práci

předkládané transformační cesty. V neposlední řadě by bylo také příhodné otestovat transformační cesty a vznikající produkty u druhé vzácné formy oxidu železitého $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Uplatnění nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pochopení jejich základního magnetického stavu a detailnější rozlišení dat z neutronové práškové difrakce jsou jedny ze základních směrů současné výzkumné práce autora této disertační práce.

7. Literatura

- ¹ A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- ² V. Georgakilas, J.A. Perman, J. Tucek, and R. Zboril, *Chem. Rev.* **115**, 4744 (2015).
- ³ R.H. Baughman, A. a Zakhidov, and W. a de Heer, *Science* (80-.). **297**, 787 (2002).
- ⁴ K. Kostarelos, A. Bianco, and M. Prato, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 627 (2009).
- ⁵ Z. Liu, S. Tabakman, K. Welsher, and H. Dai, *Nano Res.* **2**, 85 (2009).
- ⁶ X. Chen and H.J. Schluesener, *Toxicol. Lett.* **176**, 1 (2008).
- ⁷ A. Panacek, L. Kvitek, R. Prucek, M. Kolar, R. Vecerova, N. Pizurova, V.K. Sharma, T. Nevecna, and R. Zboril, *J Phys. Chem. B* **110**, 16248 (2006).
- ⁸ L. Kvítek, A. Panáček, J. Soukupová, M. Kolář, R. Večeřová, R. Prucek, M. Holecová, and R. Zbořil, *J. Phys. Chem. C* **112**, 5825 (2008).
- ⁹ L. Machala, J. Tuček, and R. Zbořil, *Chem. Mater.* **23**, 3255 (2011).
- ¹⁰ R. Zboril, M. Mashlan, and D. Petridis, *Chem. Mater.* **14**, 969 (2002).
- ¹¹ R.M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, 2nd ed. (WILEY-VCH, Weinheim, 2000).
- ¹² O. Malina, J. Tucek, P. Jakubec, J. Kaslik, I. Medrik, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, A. Namai, S. Ohkoshi, and R. Zboril, *RSC Adv.* **5**, 49719 (2015).
- ¹³ O. Malina, J. Kaslik, J. Tucek, J. Cuda, I. Medrik, and R. Zboril, *AIP Conf. Proc.* **1622**, 89 (2014).
- ¹⁴ J. Tuček, *Magnetismus Nanočástic Oxidů Železa a Dvojného Perovskitu Typu Sr₂FeRuO₆*, Univerzita Palackého v Olomouci, Disertační práce, 2008.
- ¹⁵ N.N. Greenwood and T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy* (Chapman & Hall Ltd., London, UK, 1971).
- ¹⁶ L. May, *An Introduction to Mossbauer Spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1971).
- ¹⁷ D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials* (Chapman & Hall, London, 1991).
- ¹⁸ R.C. O’Handley, *Modern Soft Magnetic Materials* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 2000).
- ¹⁹ A.I. Clarke, J., Braginski, *The SQUID Handbook: Applications of SQUIDS and SQUID Systems* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 2006).
- ²⁰ J.F. Annett, *Superconductivity, Superfluids and Condensates* (Oxford University Press, Oxford UK, 2004).
- ²¹ F.J. Morin, *Phys. Rev.* **78**, 819 (1950).

- ²² I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958).
- ²³ T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
- ²⁴ M. Hermanek, R. Zboril, I. Medrik, J. Pechousek, and C. Gregor, J. Am. Chem. Soc. **129**, 10929 (2007).
- ²⁵ V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, and J.M. Basset, Chem. Rev. **111**, 3036 (2011).
- ²⁶ Y. Zhu, L.P. Stubbs, F. Ho, R. Liu, C.P. Ship, J.A. Maguire, and N.S. Hosmane, ChemCatChem **2**, 365 (2010).
- ²⁷ A. Kay, I. Cesar, and M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. **128**, 15714 (2006).
- ²⁸ K. Sivula, F. Le Formal, and M. Grätzel, ChemSusChem **4**, 432 (2011).
- ²⁹ K. Sivula, R. Zboril, F. Le Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych, M. Grätzel, K. Sivula, R. Zboril, F. Le Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych, and M. Gra, **7444**, 7436 (2010).
- ³⁰ J. Tucek, R. Zboril, and D. Petridis, J. Nanosci. Nanotechnol. **6**, 926 (2006).
- ³¹ T.A. Yamamoto, M. Tanaka, Y. Misaka, T. Nakagawa, T. Nakayama, K. Niihara, and T. Numazawa, Scr. Mater. **46**, 89 (2002).
- ³² A.K. Gupta and M. Gupta, Biomaterials **26**, 3995 (2005).
- ³³ S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, and R.N. Muller, Chem. Rev. **108**, 2064 (2008).
- ³⁴ A.H. Lu, E.L. Salabas, and F. Schüth, Angew. Chemie - Int. Ed. **46**, 1222 (2007).
- ³⁵ V. Urbanova, M. Magro, A. Gedanken, D. Baratella, F. Vianello, and R. Zboril, Chem. Mater. **26**, 6653 (2014).
- ³⁶ M. Gich, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, C. Bonafos, and E. Snoeck, Faraday Disc. **136**, 345 (2007).
- ³⁷ E. Tronc, C. Chanéac, and J.P. Jolivet, J. Solid State Chem. **139**, 93 (1998).
- ³⁸ J. Tuček, R. Zbořil, A. Namai, and S.I. Ohkoshi, Chem. Mater. **22**, 6483 (2010).
- ³⁹ J. Tucek, S.I. Ohkoshi, and R. Zboril, Appl. Phys. Lett. **99**, 100 (2011).
- ⁴⁰ R. Schrader and G. Büttner, Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie **320**, 220 (1963).
- ⁴¹ M. Gich, J. Gazquez, A. Roig, A. Crespi, J. Fontcuberta, J.C. Idrobo, S.J. Pennycook, M. Varela, V. Skumryev, and M. Varela, Appl. Phys. Lett. **96**, 2008 (2010).
- ⁴² M. Gich, C. Frontera, A. Roig, J. Fontcuberta, E. Molins, N. Bellido, C. Simon, and C. Fleta, Nanotechnology **17**, 687 (2006).
- ⁴³ A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Yamada, S. Sakurai, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tokoro, and S. Ohkoshi, Nat. Commun. **3**, 1035 (2012).

- ⁴⁴ A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, and S.I. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1170 (2009).
- ⁴⁵ S.I. Ohkoshi, S. Kuroki, S. Sakurai, K. Matsumoto, K. Sato, and S. Sasaki, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 8392 (2007).
- ⁴⁶ M.B. Svendsen, *Naturwissenschaften* **45**, 542 (1958).
- ⁴⁷ S. Geller, H.J. Williams, and R.C. Sherwood, **1908**, 16 (1961).
- ⁴⁸ R.W. Grant, S. Geller, J.A. Cape, and G.P. Espinosa, *Phys. Rev.* **175**, 686 (1968).
- ⁴⁹ H. Braun and K.J. Gallagher, *Nat. Phys. Sci.* **240**, 13 (1972).
- ⁵⁰ L. Ben-Dor, E. Fischbein, I. Felner, and Z. Kalman, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 451 (1977).
- ⁵¹ E.R. Bauminger, L. Ben-Dor, I. Felner, E. Fischbein, I. Nowik, and S. Ofer, *Phys. B* **86-88B**, 910 (1977).
- ⁵² C.W. Lee, K.W. Lee, and J.S. Lee, *Mater. Lett.* **62**, 2664 (2008).
- ⁵³ C.W. Lee, S.S. Jung, and J.S. Lee, *Mater. Lett.* **62**, 561 (2008).
- ⁵⁴ A. Kumar and A. Singhal, *Mater. Chem. Phys.* **131**, 230 (2011).
- ⁵⁵ L. Machala, G. Zoppellaro, J. Tuček, K. Šafářová, Z. Marušák, J. Filip, J. Pechoušek, and R. Zboril, *RSC Adv.* **3**, 19591 (2013).
- ⁵⁶ R. Zboril, M. Mashlan, V. Papaefthymiou, and G. Hadjipanayis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **255**, 413 (2003).
- ⁵⁷ J.S. Lee, S.S. Im, C.W. Lee, J.H. Yu, Y.H. Choa, and S.T. Oh, *J. Nanoparticle Res.* **6**, 627 (2004).
- ⁵⁸ C.W. Lee, S.. Kim, and J.S. Lee, *Key Eng. Mater.* **317-318**, 219 (2006).
- ⁵⁹ G. Carraro, C. Maccato, A. Gasparotto, T. Montini, S. Turner, O.I. Lebedev, V. Gombac, G. Adami, G. Van Tendeloo, D. Barreca, and P. Fornasiero, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 372 (2014).
- ⁶⁰ T. Maruyama and T. Kanagawa, *J. Eur. Ceram. Soc.* **143**, 1675 (1996).
- ⁶¹ D. Barreca, G. Carraro, A. Devi, E. Fois, A. Gasparotto, R. Seraglia, C. Maccato, C. Sada, G. Tabacchi, E. Tondello, A. Venzo, and M. Winter, *Dalt. Trans.* **41**, 149 (2012).
- ⁶² G. Carraro, C. Maccato, E. Bontempi, A. Gasparotto, O.I. Lebedev, S. Turner, L.E. Depero, G. Van Tendeloo, and D. Barreca, *Eur. J. Inorg. Chem.* 5454 (2013).
- ⁶³ G. Carraro, D. Barreca, C. Maccato, E. Bontempi, L.E. Depero, C. de Julián Fernández, and A. Caneschi, *CrystEngComm* **15**, 1039 (2013).
- ⁶⁴ M.M. Rahman, A. Jamal, S.B. Khan, and M. Faisal, *Superlattices Microstruct.* **50**, 369 (2011).
- ⁶⁵ G. Carraro, D. Barreca, M. Cruz-Yusta, A. Gasparotto, C. Maccato, J. Morales, C. Sada,

and L. Sánchez, *ChemPhysChem* **13**, 3798 (2012).

⁶⁶ R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova, and P. Pikal, *Hyperfine Interact.* **120/121**, 497 (1999).

⁶⁷ R. Zbořil, *Mechanismus Tvorby Fe₂O₃ Při Termickém Rozkladu Meziproductů Konverze FeSO₄·7H₂O*, Univerzita Palackého v Olomouci, 2000.

⁶⁸ S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, 1st ed. (Oxford University Press Inc., New York, 2001).

⁶⁹ J. Čuda, T. Kohout, J. Filip, J. Tuček, A. Kosterov, J. Haloda, R. Skala, E. Santala, I. Medrik, and R. Zbořil, *Am. Mineral.* **98**, 1550 (2013).

⁷⁰ P. Debye, *Ann. Phys.* **344**, 789 (1912).

⁷¹ Y.L. Chen and D.P. Yang, *Mossbauer Effect in Lattice Dynamics* (WILEY-VCH, Weinheim, 2007).

⁷² J. Cuda, R. Zboril, O. Schneeweiss, J. Tucek, V. Prochazka, M. Maslan, and P. Tucek, *AIP Conf. Proc.* **1258**, 55 (2010).

⁷³ J. Fitter, T. Gutberlet, and J. Katsaras, *Neutron Scattering in Biology: Techniques and Applications* (Springer, Berlin, 2006).

⁷⁴ S.K. Haram, A. Kshirsagar, Y.D. Gujarathi, P.P. Ingole, O.A. Nene, G.B. Markad, and S.P. Nanavati, *J. Phys. Chem. C* **115**, 6243 (2011).

⁷⁵ S.N. Inamdar, P.P. Ingole, and S.K. Haram, *ChemPhysChem* **9**, 2574 (2008).

⁷⁶ J. Li, H. Zhong, H. Liu, T. Zhai, X. Wang, M. Liao, Y. Bando, R. Liu, and B. Zou, *J. Mater. Chem.* **22**, 17813 (2012).

⁷⁷ K.S.K. Varadwaj, M.K. Panigrahi, and J. Ghose, *J. Solid State Chem.* **177**, 4286 (2004).

⁷⁸ N. Randrianantoandro, A.M. Mercier, M. Hervieu, and J.M. Grenèche, *Mater. Lett.* **47**, 150 (2001).

⁷⁹ J. Tuček, L. Machala, S. Ono, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and R. Zbořil, *Sci. Rep.* **5**, 15091 (2015).

⁸⁰ R. Zboril, L. Machala, M. Mashlan, M. Hermanek, M. Miglierini, and a. Fojtik, *Phys. Status Solidi C Conf.* **1**, 3583 (2004).

⁸¹ T. Ninjbadgar, S. Yamamoto, and M. Takano, *Solid State Sci.* **7**, 33 (2005).

⁸² S. Deka and P.A. Joy, *J. Mater. Chem.* **17**, 453 (2007).

⁸³ Z. Tianshu, L. Hongmei, Z. Huanxing, Z. Ruifang, and S. Yusheng, *Sensors Actuators, B Chem.* **32**, 181 (1996).

⁸⁴ E. Taboada, M. Gich, and A. Roig, *ACS Nano* **3**, 3377 (2009).

⁸⁵ K.C. Barick, B.S.D.C.S. Varaprasad, and D. Bahadur, *J. Non. Cryst. Solids* **356**, 153 (2010).

- ⁸⁶ Y. Ding, J.R. Morber, R.L. Snyder, and Z.L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1172 (2007).
- ⁸⁷ I.K. Battisha, H.H. Afify, and I.M. Hamada, *J. Magn. Magn. Mater.* **292**, 440 (2005).
- ⁸⁸ G. Ennas, A. Musinu, G. Piccaluga, and D. Zedda, *Chem. Mater.* **4756**, 495 (1998).
- ⁸⁹ L.C. Varanda, M. Jafelicci, P. Tartaj, K. O'Grady, T. González-Carreño, M.P. Morales, T. Muñoz, and C.J. Serna, *J. Appl. Phys.* **92**, 2079 (2002).
- ⁹⁰ W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczak, and W. Maniukiewicz, *Appl. Catal. A Gen.* **326**, 17 (2007).
- ⁹¹ G. Schimanke and M. Martin, *Solid State Ionics* **136-137**, 1235 (2000).
- ⁹² R. Zboril, a Bakandritsos, M. Mashlan, V. Tzitzios, P. Dallas, C. Trapalis, and D. Petridis, *Nanotechnology* **19**, 095602 (2008).
- ⁹³ M. Mashlan, Marcel Miglierini, and Peter Schaaf, *Material Research in Atomic Scale by Mössbauer Spectroscopy* (Springer, 2002).
- ⁹⁴ S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, and S.-I. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 18299 (2009).
- ⁹⁵ S.I. Ohkoshi, S. Sakurai, J. Jin, and K. Hashimoto, *J. Appl. Phys.* **97**, 2 (2005).
- ⁹⁶ E. Ito, H. Fukui, T. Katsura, D. Yamazaki, T. Yoshino, Y.I. Aizawa, A. Kubo, S. Yokoshi, K. Kawabe, S. Zhai, A. Shatzkiy, M. Okube, A. Nozawa, and K.I. Funakoshi, *Am. Mineral.* **94**, 205 (2009).
- ⁹⁷ S. Ono, T. Kikegawa, and Y. Ohishi, *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 1527 (2004).
- ⁹⁸ S. Ono and Y. Ohishi, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 1714 (2005).
- ⁹⁹ E. Bykova, M. Bykov, V. Prakapenka, Z. Konôpková, H.-P. Liermann, N. Dubrovinskaia, and L.S. Dubrovinsky, *High Press. Res.* **33**, 534 (2013).
- ¹⁰⁰ S.M. Clark, S.G. Prilliman, C.K. Erdonmez, and A.P. Alivisatos, *Nanotechnology* **16**, 2813 (2005).
- ¹⁰¹ T. Kawakami, S. Nasu, T. Tsutsui, T. Sasaki, T. Yamada, S. Endo, M. Takano, and T. Katamoto, *J. Phys. Soc. Japan* **72**, 2640 (2003).
- ¹⁰² Z. Wang and S.K. Saxena, *Solid State Commun.* **123**, 195 (2002).
- ¹⁰³ J.Z. Jiang, J.S. Olsen, L. Gerward, and S. Mørup, *Europhys. Lett.* **44**, 620 (1998).
- ¹⁰⁴ S.N. Vaidya, C. Karunakaran, S.T. Aruna, C. Matter, P. Division, B. Atomic, and P. Chemistry, *High Press. Res.* **21**, 79 (2001).
- ¹⁰⁵ D. Zhang, C. Zang, Y. Zhang, Y. Han, C. Gao, Y. Yang, and K. Yu, *Phys. B* **407**, 1044 (2012).
- ¹⁰⁶ C. Yang, H. Zhao, Y. Hou, and D. Ma, *J. American Chem. Soc.* **134**, 15814 (2012).
- ¹⁰⁷ W. Tang, Z. Zhen, C. Yang, L. Wang, T. Cowger, H. Chen, T. Todd, K. Hekmatyar, Q. Zhao, Y. Hou, and J. Xie, *Small* **10**, 1245 (2014).

- ¹⁰⁸ J. Yu, C. Yang, J. Li, Y. Ding, L. Zhang, M.Z. Yousaf, J. Lin, R. Pang, L. Wei, L. Xu, F. Sheng, C. Li, G. Li, L. Zhao, and Y. Hou, *Adv. Mater.* **26**, 4114 (2014).
- ¹⁰⁹ Y. Jin, J. Deng, J. Yu, C. Yang, M. Tong, and Y. Hou, *J. Mater. Chem. B* **3**, 3993 (2015).
- ¹¹⁰ T. a. Cowger, W. Tang, Z. Zhen, K. Hu, D.E. Rink, T.J. Todd, G.D. Wang, W. Zhang, H. Chen, and J. Xie, *Theranostics* **5**, 1225 (2015).
- ¹¹¹ G. Huang, J. Hu, H. Zhang, Z. Zhou, X. Chi, and J. Gao, *Nanoscale* **6**, 726 (2013).
- ¹¹² J. Yu, Y. Ju, L. Zhao, X. Chu, W. Yang, Y. Tian, F. Sheng, J. Lin, F. Liu, Y. Dong, and Y. Hou, *ACS Nano* **10**, 159 (2015).
- ¹¹³ O. Schneeweiss, T. Grygar, B. David, R. Zboril, J. Filip, M. Mashlan, M. Mashlan, and R. Zboril, *AIP Conf. Proc.* **106**, 106 (2008).
- ¹¹⁴ J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.* **223**, 25 (1987).
- ¹¹⁵ E. Barsoukov and J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy* (John Wiley and Sons, Inc., New Jersey, 2005).
- ¹¹⁶ Y. Liu, T.G. Kelly, J.G. Chen, and W.E. Mustain, *ACS Catal.* **3**, 1184 (2013).
- ¹¹⁷ C.D. Freeman, N.E. Klutman, and K.C. Lamp, *Drugs* **54**, 679 (1997).
- ¹¹⁸ J. Schwebke and D. Burgess, *Clin. Microbiol. Rev.* **17**, 794 (2004).
- ¹¹⁹ P. Rutgeerts, M. Hiele, K. Geboes, M. Peeters, F. Penninckx, R. Aerts, and R. Kerremans, *Gastroenterology* **108**, 1617 (1995).
- ¹²⁰ E.A.J. Rauws and G.N.J. Tytgat, *Lancet* **335**, 1233 (1990).
- ¹²¹ P.N. Bartlett, E. Ghoneim, G. El-Hefnawy, and I. El-Hallag, *Talanta* **66**, 869 (2005).
- ¹²² M.B. Gholivand and M. Torkashvand, *Talanta* **84**, 905 (2011).
- ¹²³ S. a Ozkan, Y. Ozkan, and Z. Sentürk, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **17**, 299 (1998).
- ¹²⁴ X. Jiang and X. Lin, *Bioelectrochemistry* **68**, 206 (2006).
- ¹²⁵ H. Zhai, Z. Liang, Z. Chen, H. Wang, Z. Liu, Z. Su, and Q. Zhou, *Electrochim. Acta* **171**, 105 (2015).
- ¹²⁶ Y.B. Mollamahale, M. Ghorbani, M. Ghalkhani, M. Vossoughi, and A. Dolati, *Electrochim. Acta* **106**, 288 (2013).
- ¹²⁷ A. Salimi, M. Izadi, R. Hallaj, and M. Rashidi, *Electroanalysis* **19**, 1668 (2007).

Seznam příloh

Příloha A

O. Malina, J. Kaslik, J. Tucek, J. Cuda, I. Medrik, R. Zboril, Thermally-Induced Solid State Transformation of β -Fe₂O₃ Nanoparticles in Various Atmospheres, MOSSBAUER SPECTROSCOPY IN MATERIALS SCIENCE - 2014, 1622, str. 89-96 (2014).

Příloha B

O. Malina, J. Tucek, P. Jakubec, J. Kaslik, I. Medrik, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, A. Namai, S. Ohkoshi, R. Zboril, Magnetic ground state of nanosized β -Fe₂O₃ and its remarkable electronic features, RSC ADVANCES, 5, str. 49719-49727 (2015).

Thermally-induced solid state transformation of β -Fe₂O₃ nanoparticles in various atmospheres

Ondrej Malina, Josef Kaslik, Jiri Tucek, Jan Cuda, Ivo Medrik, and Radek Zboril

Citation: [AIP Conference Proceedings](#) **1622**, 89 (2014); doi: 10.1063/1.4898615

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4898615>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/proceeding/aipcp/1622?ver=pdfcov>

Published by the [AIP Publishing](#)

Articles you may be interested in

[Solid-to-solid phase transformations of nanostructured selenium-tin thin films induced by thermal annealing in oxygen atmosphere](#)

AIP Conf. Proc. **1603**, 31 (2014); 10.1063/1.4883039

[Thermally induced solid-state route toward magnetite nanoparticles with controlled stoichiometry](#)

AIP Conf. Proc. **1489**, 75 (2012); 10.1063/1.4759475

[The thermally-induced reaction of thin Ni films with Si: Effect of the substrate orientation](#)

J. Appl. Phys. **110**, 113524 (2011); 10.1063/1.3662110

[Analysis of thermally-induced effects in Planck Low Frequency Instrument](#)

AIP Conf. Proc. **616**, 229 (2002); 10.1063/1.1475634

[Dependence of electromigration failure modes on EM-induced and thermally-induced mechanical stress in interconnect lines](#)

AIP Conf. Proc. **373**, 240 (1996); 10.1063/1.50931

Thermally-Induced Solid State Transformation of β -Fe₂O₃ Nanoparticles in Various Atmospheres

Ondrej Malina,^{a)} Josef Kaslik, Jiri Tucek, Jan Cuda, Ivo Medrik, and Radek Zboril

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Experimental Physics and Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic.

^{a)} Corresponding author: ondrej.malina@upol.cz

Abstract. To date, iron oxides have become one of the most studied nanomaterials due to their interesting and appealing physical, chemical, and biological properties in comparison with their bulk counterparts. In general, four forms of iron(III) oxide can be distinguished depending on their crystallographic and magnetic properties. In this work, one of the rare phases of iron(III) oxide, β -Fe₂O₃, prepared by the solid state reaction was explored for the thermal transformations in various ambient atmospheres, including O₂, N₂, and CO₂ atmospheres. The thermally treated products were investigated employing X-ray powder diffraction and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy.

Keywords: β -Fe₂O₃ nanoparticles, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, X-ray powder diffraction, thermal transformation, O₂, N₂, CO₂.

PACS: 76.80.+y, 81.07.Bc, 81.30.Hd.

INTRODUCTION

The main purpose of the investigation of nanocrystalline iron oxides is related to either their utilization in many scientific fields or in the basic research. From the industrial point of view, they play a very important role in many branches such as bionanotechnology, magnetic fluids, and magnetic recording media or as catalysts [1–5]. On the other hand, the examination of their fundamental properties is also desired due to the finite-size and surface effects, which lead to emergence of new features in nanomaterials (*i.e.*, superparamagnetism, *etc.*) [6].

Basically, iron(III) oxide exists in four crystalline polymorphs, differing in a crystal structure, which governs their physical (electrical, magnetic, transport, *etc.*) properties. Two crystalline polymorphs, α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃, exist in a bulk form as well, can be found very often in nature and are mineralogically known as hematite and maghemite, respectively. The two other iron(III) oxide polymorphs, β -Fe₂O₃ and ϵ -Fe₂O₃, are very rare and exist only in a nanosized form due to their low surface energy [7].

β -Fe₂O₃, firstly discovered by Bonnevie-Svensen in 1956 [8], crystallizes in a body-centered cubic crystal structure of a “bixbyite” type with the lattice constant $a = 9.393$ Å [9]. In this type of cubic crystal structure, Fe³⁺ ions in a high-spin state ($S = 5/2$) occupy two crystallographically nonequivalent octahedral cation sites, commonly known as b-sites and d-sites. These sites can be easily recognized due to the different degree of local symmetry; the b-sites belong to the C_{3i} symmetry group while d-sites show the C₂ symmetry. The ratio between d-sites and b-sites is equal to 3:1 in favor of d-sites [9–12].

Although the three other crystalline iron(III) oxide polymorphs are magnetically ordered at room temperature, β -Fe₂O₃ is the only iron(III) oxide phase that exhibits room-temperature paramagnetic behavior. The Néel temperature representing the transition to the low-temperature magnetically ordered state is around $T_N \approx 110$ K [9,10]. Below the Néel temperature, β -Fe₂O₃ phase behaves as an antiferromagnetic material [10].

The main aim of this work is to investigate a thermally induced transformation process of β -Fe₂O₃ phase not merely in an oxidative ambient atmosphere (*i.e.*, synthetic air) as has been explored earlier [13], but also in various inert atmospheres, including nitrogen (N₂) and carbon dioxide (CO₂). To the best of our knowledge, such a study has

never been performed yet. To date, many works focused on transformation of other iron(III) oxide polymorphs have been published [14–16]. The biggest effort was devoted especially to the reduction of the most stable phase, *i.e.*, hematite. Varanda *et al.* [14] studied a reduction mechanism of α -Fe₂O₃ to α -Fe in hydrogen gas with a constant flow rate through the reaction furnace, as well as the influence of temperature and gas flow rate on the crystallinity of the resulting particles. Jozwiak *et al.* [15] explained and compared two and three-step mechanism of reduction of hematite, and also performed a transformation of other forms of iron oxide in reduction atmospheres, including transformation of FeO (wüstite) and Fe₃O₄ (magnetite). Fan *et al.* [16] prepared magnetite nanorings/nanotubes directly by thermal reduction of hollow hematite templates. Further oxidation of as-prepared magnetite nanotubes in air resulted in cation-deficient spinel γ -Fe₂O₃ nanotubes with retained single-crystalline nature and tubular morphology.

EXPERIMENTAL DETAILS

For the preparation of β -Fe₂O₃ nanoparticles, we used already reported thermal decomposition of Fe₂(SO₄)₃·5H₂O in the presence of NaCl [17,18].

All the diffraction patterns were captured employing the X'Pert PRO MRD diffractometer (PANalytical) in the Bragg-Brentano geometry (used wavelength: iron filtered Co *K_α*). The high-temperature experiments were performed in an XRK900 reaction chamber (Anton Paar) mounted to the diffractometer. The experiments were carried out in the temperature range between 75 and 900 °C (capturing patterns at a stable temperature every 25 °C, which is equivalent to a linear heating rate of 1.86 °C/min) in various high purity gasses (nitrogen, carbon dioxide, synthetic air) with a constant flow rate of 30 ml/min. 40 mg of the material was slightly pressed into a ceramic sample holder and the chamber was purified with nitrogen gas for 5 min before each experiment. For the characterization under ambient conditions, the powder samples were equally spread and pressed on a zero-background Si slide.

The ⁵⁷Fe zero-field Mössbauer spectra were recorded at 300 K employing a MS2007 Mössbauer spectrometer based on virtual instrumentation technique [19,20], operating in a constant acceleration mode and equipped with a 50 mCi ⁵⁷Co(Rh) source. The values of the derived Mössbauer hyperfine parameters are referred to the metallic iron (α -Fe) at room temperature. The acquired Mössbauer spectra were fitted by Lorentzian line shapes using the least squares method in the MossWinn software program [21].

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of Initial β -Fe₂O₃ Sample

The room-temperature X-ray diffraction pattern of the initial β -Fe₂O₃ sample is depicted in Fig. 1. All the diffraction lines well correspond to β -Fe₂O₃ (JCPDS code 04-003-1027) without any resulting unidentified lines indicating presence of impurities or admixtures in the form of other iron(III) oxide polymorphs (hematite or maghemite). Relatively sharp diffraction lines indicate fair crystallinity of the sample, which is proved in a mean X-ray coherence length (MCL) equal to 32 nm. Although the cell parameter is slightly higher ($a = 8.403$ Å) than that previously reported in literature [13], no cation substitutions are presented.

Thermally-Induced Transformation of β -Fe₂O₃ in Synthetic Air Atmosphere

The pure β -Fe₂O₃ nanoparticulate system was continuously heated in the oxidative atmosphere (synthetic air). As it was previously reported in literature, β -Fe₂O₃ transforms directly to hematite in oxidative condition (see Fig. 2) [13]. Although this phase transition is not connected with oxidation of iron(III) ions to higher valence state, the body centered cubic structure of β -Fe₂O₃ is transformed to rhombohedrally centered hexagonal structure of hematite [13]. The structural transition takes place in the temperature range between 700 and 750 °C.

The zero-field ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of initial β -Fe₂O₃ and resulting hematite (*i.e.*, α -Fe₂O₃) after heating in the synthetic air are depicted in Fig. 3. The values of the obtained Mössbauer hyperfine parameters are listed in Table 1. The spectral profile of β -Fe₂O₃ consists of two well-distinguished doublet components, corresponding to the two crystallographically nonequivalent iron cation sites, b-sites and d-sites. The relative spectral areas of the doublets are

ideally equal to 1:3 in favor of the d-sites. The ratio reflects the number of atoms in each site in the cubic crystal structure. Moreover, the profile of the ^{57}Fe Mössbauer spectrum of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sample can be viewed as another evidence demonstrating the purity of the sample because any other phase(s) was (were) not detected (see Fig. 3a). Furthermore, the room-temperature ^{57}Fe Mössbauer spectrum of hematite is depicted in Fig. 3b as a final product of the transformation in the synthetic air. It is clearly seen that the spectrum manifests itself by one sextet component and the values of the Mössbauer hyperfine parameters (see Table 1) corresponds well to those expected for octahedral sites of Fe^{3+} ions in the crystal structure of hematite [22].

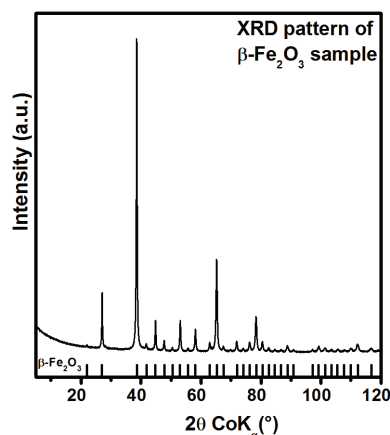


FIGURE 1. XRD pattern of the initial $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sample with depicted diffraction lines of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS code 04-003-1027).

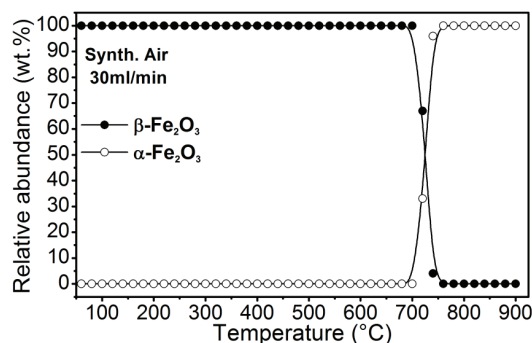


FIGURE 2. Temperature dependence of the relative phase abundance during thermally-induced transformation of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase in synthetic air.

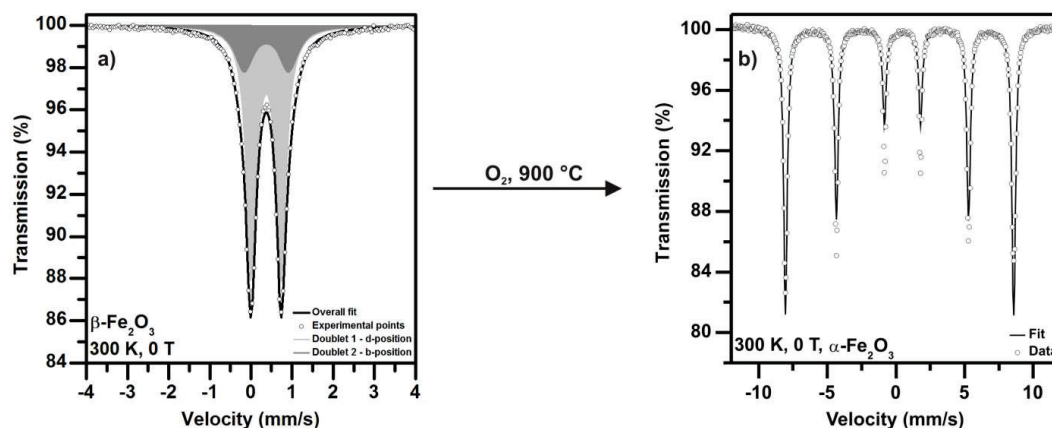


FIGURE 3. ^{57}Fe Mössbauer spectra of (a) initial $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles and (b) hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Thermally-Induced Transformation of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in Nitrogen Atmosphere

During the *in situ* experiment carried out in nitrogen atmosphere, situation is more complicated than in the case of previous experiment performed in synthetic air. Although the nitrogen atmosphere is considered to be inert, the final product of the transformation is pure wüstite (FeO), which firstly appears in the diffraction patterns at a temperature of 825 °C (see Fig. 4). *In situ* monitoring allowed to prepare not only the final product, but also to bring light to the whole transformation mechanism. During the transformation process from $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase to wüstite, the sample undergoes three structural changes: (i) the first transition is only structural (*i.e.*, not connected with iron valence state changes), and occurs at the temperature range between 625 and 700 °C (supplied thermal energy initiated recrystallization of the body centered cubic structure of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ to rhombohedrally centered hexagonal hematite structure); (ii) at 700 °C, very slow transition of hematite to cubic spinel structure appears and it is well known, that the cubic spinel structure is typical for maghemite and magnetite [23]. While it is hard to distinguish these two phases by XRD under ambient conditions, it is almost impossible to do it under non-ambient conditions (*i.e.*, high temperature). This intermediate phase achieves its maximum content at temperature 825 °C, where the wüstite phase firstly occurs; (iii) above 825 °C, only wüstite appears. Neither hematite nor magnetite exists in diffraction patterns as a single phase during any point of the experiment.

The results implies that nitrogen atmosphere in conjunction with high temperatures behaves in slightly reducing manner. One of the possible explanations is that the added thermal energy increases diffusion of oxygen ions through the structure of the studied material. Moreover, with the aim of equalization of partial oxygen pressure in the pure nitrogen atmosphere, it may cause even oxygen release from the structure.

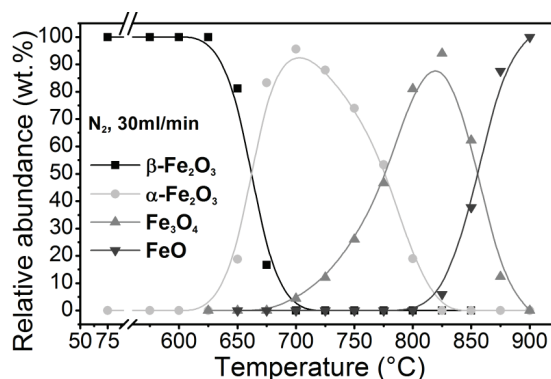


FIGURE 4. Temperature dependence of the relative phase abundance during thermally-induced transformation of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase in nitrogen gas.

To obtain deeper information about transformation mechanism, the experiments were repeated a few times and stopped precisely at the time when each of the partial products reached its maximum relative content. These materials were characterized by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy in details (see Fig. 5). It is evident (see Fig. 5) that all the N_2 transformation products contain some admixture. Mössbauer spectrum of the first measured product (N_2 at 700 °C, see Fig. 5b) was fitted by one sextet, which belongs to hematite, and by one doublet. The hyperfine parameters of the doublet correspond to the $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (see Table 1) which indicates that the transformation to hematite is incomplete and signifies that $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase is still present in the sample. Due to the low amount of the $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase in the sample, it is impossible to fit this spectrum correctly by the two doublets as expected (see Fig. 3a). The spectral profile of the second intermediate product measured after heating up to 825 °C can be decomposed to two sextet components and one doublet component (see Fig. 5c) with derived values of the Mössbauer hyperfine parameters listed in Table 1. The two sextets belong to magnetite, where the sextet with the higher magnetic hyperfine field belongs to the Fe^{3+} ions in the tetrahedral sites, while the other sextet with the lower values of the magnetic hyperfine field is typical for the Fe^{2+} and Fe^{3+} ions occupying the octahedral sites in Fe_3O_4 spinel crystal structure. Magnetite is not perfectly stoichiometric, because the portion of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, calculated from the relative area values, is not equal to 0.5 (assuming that recoilless factor for the tetrahedral and octahedral sites is almost identical). The doublet component in Fig. 5c corresponds to Fe^{2+} ions, which indicates formation of wüstite at this temperature. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of the final product of the transformation of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles in the N_2 atmosphere is depicted in Fig. 5d. Two doublets can be clearly distinguished due to different values of the isomer shift (δ) and quadrupole splitting (ΔE_Q). The doublet with $\delta = 0.60$ mm/s and $\Delta E_Q = 0.67$ mm/s is ascribed to the

mixed valence of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in the surface layers of the nanoparticles, while the doublet with $\delta = 0.84$ mm/s and $\Delta E_Q = 0.58$ mm/s corresponds to Fe^{2+} ions in the core of the sample. Beyond these two doublets, there is also clearly seen the presence of one sextet. According to its hyperfine parameters, the sextet shows a minor formation of zerovalent iron in the sample.

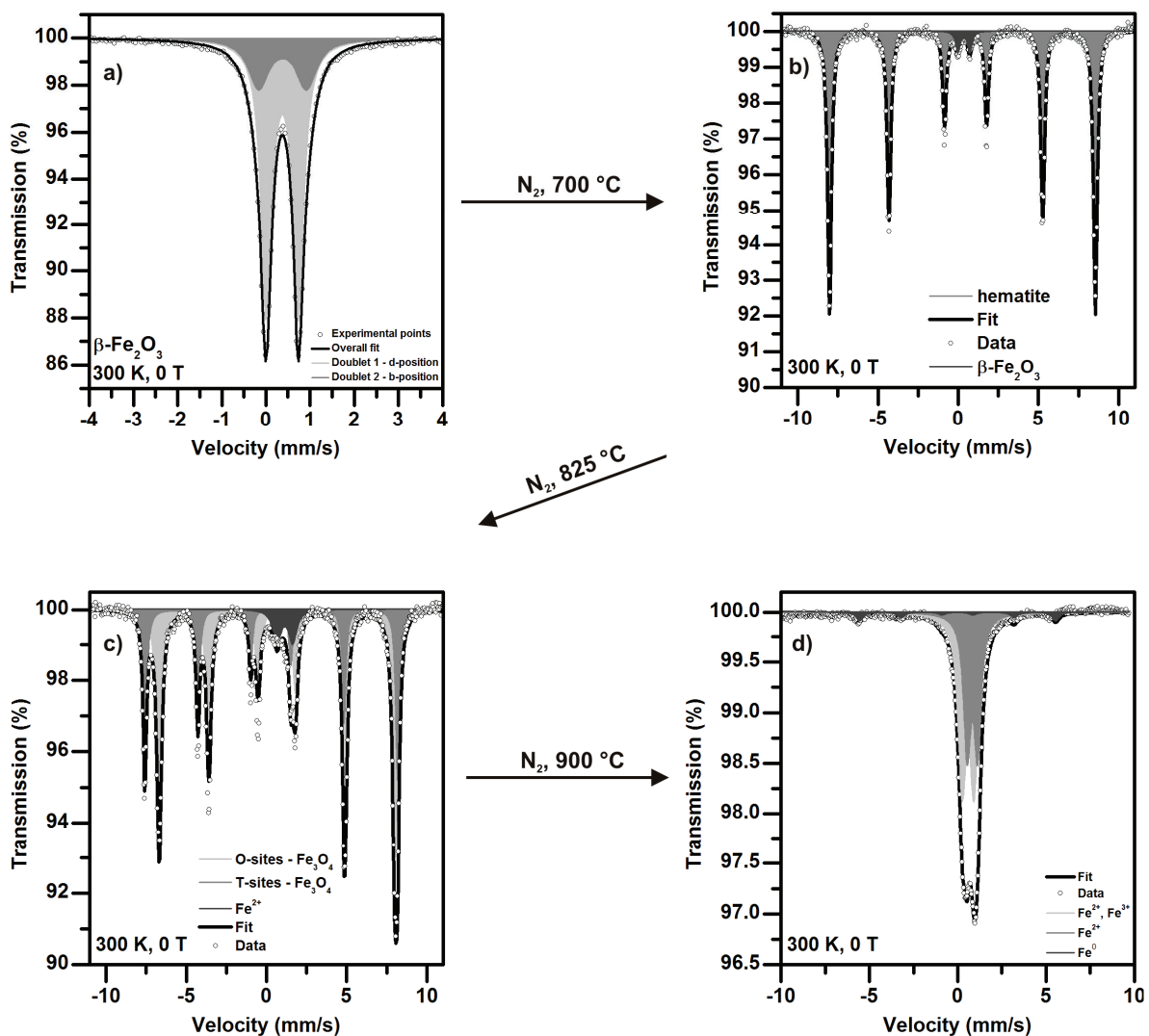


FIGURE 5. ^{57}Fe Mössbauer spectra of (a) initial $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles and the products of transformation in nitrogen atmosphere: (b) hematite, (c) magnetite, and (d) wüstite.

Thermally-Induced Transformation of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in Carbon Dioxide Atmosphere

To compare the previous experiments, we performed also the thermally-induced transformation of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in carbon dioxide, which is considered to be inert gas too. Generally, the basic scheme of the transformation process is very similar to the scheme in nitrogen atmosphere. However, the main difference is in the final transformation product which is pure magnetite (see Fig. 6). The recrystallization process of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ to hematite takes place at the temperature range between 475 and 575 °C, and is directly accompanied with a slightly delayed transformation to cubic spinel structure of magnetite/maghemite nature. The problem of distinguishing these two phases employing XRD is discussed in detail in previous experiment with nitrogen atmosphere. The maximum content of hematite in the diffraction patterns comes at 575 °C. Above this temperature, the transformation to cubic spinel structure (*i.e.*,

maghemite or magnetite) increases its rate and is completely finished at 700 °C. No other structural changes are visible with progressive heating up to 900 °C.

The results imply similar conclusions as in the case of the β -Fe₂O₃ transformation in nitrogen atmosphere. The carbon dioxide atmosphere together with high temperatures provide slightly reducing conditions for iron(III) oxides. This is documented by the presence of magnetite.

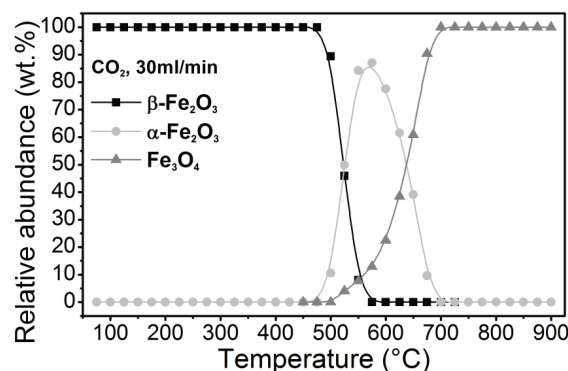


FIGURE 6. Temperature dependence of the relative phase abundance during thermally-induced transformation of β -Fe₂O₃ phase in carbon dioxide gas.

TABLE 1. Values of the Mössbauer hyperfine parameters derived from the zero-field ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of various intermediate and final transformation products of β -Fe₂O₃ in various atmospheres, where *T* is the temperature of the measurement, δ is the center shift, ΔE_Q is the quadrupole splitting, B_{hf} is the magnetic hyperfine field, and RA is the relative spectral area of each component.

Sample	Atmosphere	<i>T</i> (K)	Component	$\delta \pm 0.01$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0.01$ (mm/s)	$B_{hf} \pm 0.3$ (T)	RA ± 1 (%)	Assignment
β -Fe ₂ O ₃ (initial sample)		300	Doublet 1	0.38	1.08	-----	25	b-sites
			Doublet 2	0.37	0.73	-----	75	d-sites
α -Fe ₂ O ₃	synthetic air	300	Sextet	0.37	- 0.21	51.7	100	O-sites
α -Fe ₂ O ₃	N ₂	300	Sextet	0.37	- 0.21	51.4	96	O-sites
			Doublet	0.36	0.74	-----	4	Fe ³⁺
Fe ₃ O ₄	N ₂	300	Sextet 1	0.28	0.01	48.9	32	T-sites
			Sextet 2	0.66	0.00	45.6	62	O-sites
			Doublet	1.15	0.98	-----	6	Fe ²⁺
FeO	N ₂	300	Doublet 1	0.60	0.67	-----	58	Fe ²⁺ , Fe ³⁺
			Doublet 2	0.84	0.58	-----	40	Fe ²⁺
			Sextet	0.00	0.00	34.5	2	Fe ⁰
α -Fe ₂ O ₃	CO ₂	300	Sextet	0.37	- 0.21	51.4	95	O-sites
			Doublet	0.39	0.74	-----	5	Fe ³⁺
Fe ₃ O ₄	CO ₂	300	Sextet 1	0.66	0.00	46.0	66	O-sites
			Sextet 2	0.29	0.01	49.3	34	T-sites

⁵⁷Fe Mössbauer spectra of transformation products in CO₂ atmosphere are depicted in Fig. 7. The spectrum recorded after heating up to ~575 °C is composed of one sextet and one doublet component (see Fig. 7b). Mössbauer hyperfine parameters of the sextet are in good agreement with those known for hematite [22] (see Table 1). The presence of hematite is a consequence of recrystallization process of the precursor material. However, the precursor is still present in this sample as evidenced by the doublet component. The b-sites and d-sites cannot be distinguished due to a low amount of β -Fe₂O₃ phase in the sample.

⁵⁷Fe Mössbauer spectrum of the final product can be fitted by two sextet components (see Fig. 7c). The first sextet belongs to iron ions in the tetrahedral sites and the second sextet belongs to iron ions in the octahedral sites of the Fe₃O₄ spinel crystal structure. As it was mentioned above, in an ideal stoichiometric magnetite, the portion of iron in the valence state of 2+ to the valence state of 3+ are equal to 0.5 (*i.e.*, Fe²⁺/Fe³⁺ = 0.5) [23], and therefore, the intensity ratio of the corresponding sextets must be also 0.5 (assuming that the recoilless factors for the tetrahedral and octahedral sites are almost identical). From the analysis of the Mössbauer spectrum of the final transformation product, it turns out that the ratio of the relative areas of the two sextets is equal ~0.515. Thus, magnetite formed after the transformation of β -Fe₂O₃ nanoparticles in CO₂ atmosphere is not precisely of stoichiometric character.

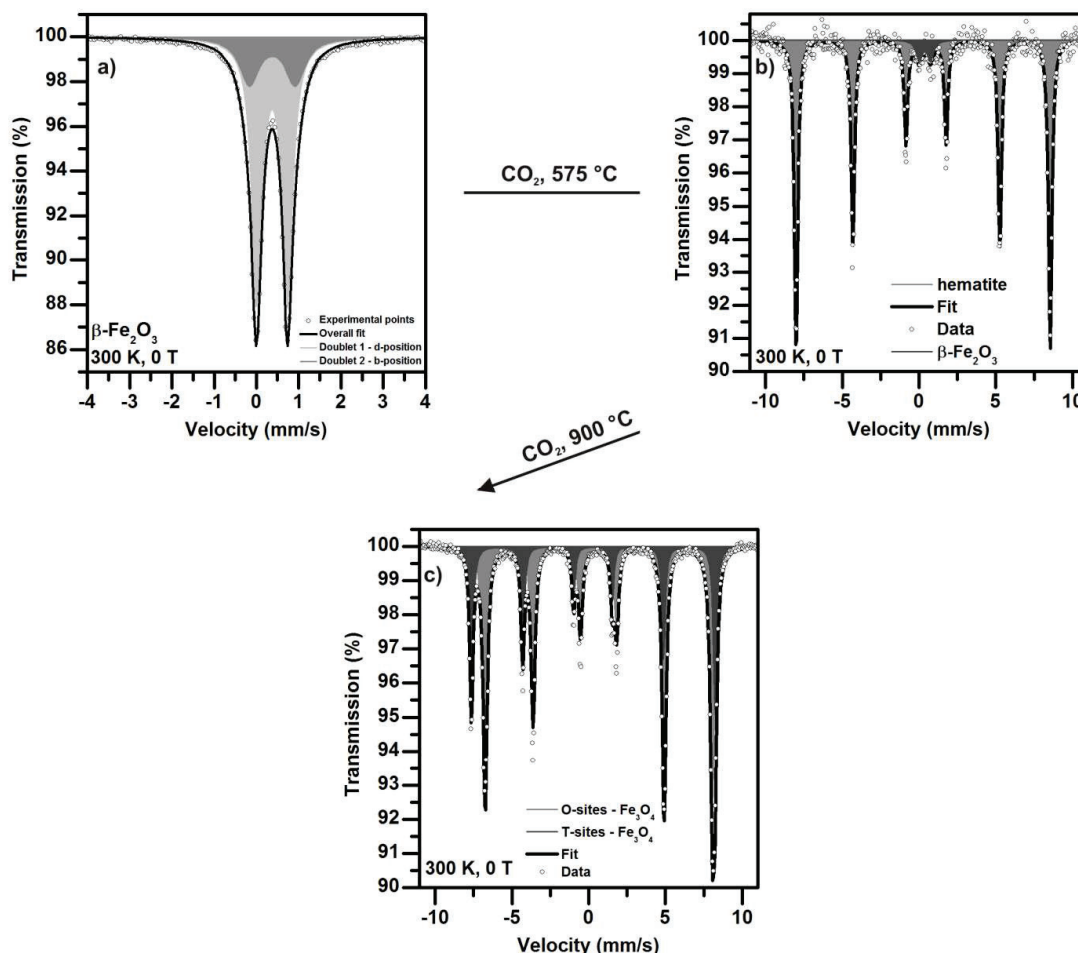


FIGURE 7. ^{57}Fe Mössbauer spectra of (a) initial $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles, and the products of transformation in carbon dioxide atmosphere: (b) hematite and (c) magnetite.

CONCLUSIONS

In the present work, we examined *in situ* monitored thermally-induced transformation processes of pure $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles in various ambient atmospheres, including oxidative (*i.e.*, synthetic air) and inert (*i.e.*, nitrogen and carbon dioxide), and characterized resulting products employing ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. The transformation in oxidative atmosphere in the presence of synthetic air (O_2) confirmed a well-known direct transformation of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles to hematite. Nitrogen atmosphere (N_2) influenced nanoparticles in a slightly reduction way, when the final product was a nonstoichiometric wüstite, with a very low concentration of zerovalent iron, and with two intermediate products occurring during the synthesis. In carbon dioxide atmosphere (CO_2), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is also slightly reduced, but not so much as in the case of N_2 . The final product is stoichiometric magnetite as a pure phase.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the support by the Operational Program Research and Development for Innovations – European Regional Development Fund (CZ.1.05/2.1.00/03.0058 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic), the Operational Program Education for Competitiveness – European Social Fund (CZ.1.07/2.3.00/20.0155, CZ.1.07/2.3.00/20.0017, and CZ.1.07/2.3.00/20.0058 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic), the Grant Agency of the Czech Republic (P108/11/1350), the LH-KONTAKT II

research project (LH12079 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic), and the Internal IGA grant of the Palacký University in Olomouc, Czech Republic (IGA_PrF_2014017).

REFERENCES

1. A. K. Gupta and M. Gupta, *Biomaterials* **26**, 3995 (2005).
2. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L.V. Elst, and R. N. Muller, *Chem. Rev.* **108**, 2064 (2008).
3. K. J. Klabunde and R. S. Mulukutla, *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 2001, pp. 223–261.
4. X. Teng, D. Black, N. J. Watkins, Y. Gao, and H. Yang, *Nano Lett.* **3**, 261 (2003).
5. S. H. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, *Science* **287**, 1989 (2000).
6. J. L. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc, “Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems” in *Advances in Chemical Physics*, Vol. 98, edited by I. Prigogine and S. A. Rice, John Wiley, New York, 1997, pp. 283–494.
7. M. Gich, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, C. Bonafos, and E. Snoeck, *Faraday Discuss.* **136**, 345 (2007).
8. M. Bonnevie-Svendsen, *Die Naturwissenschaften* **45**, 542 (1956).
9. R. Zboril, M. Maschlan, and D. Petridis, *Chem. Mater.* **14**, 969 (2002).
20. J. Tuček, P. Tuček, J. Čuda, J. Filip, J. Pechoušek, L. Machala, and R. Zbořil, “Iron(III) Oxide Polymorphs and Their Manifestations in In-Field ^{57}Fe Mössbauer Spectra” in *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012*, edited by J. Tuček and L. Machala, AIP Conference Proceedings Vol. 1489, American Institute of Physics, Melville, New York, U.S.A., 2012, pp. 56–74.
11. T. Danno, D. Nakatsuka, Y. Kusano, H. Asaoka, M. Nakanishi, T. Fujii, Y. Ikeda, and J. Takada, *Cryst. Growth Des.* **13**, 770 (2013).
12. P. Brázda, J. Kohout, P. Bezdička, and T. Kmječ, *Cryst. Growth Des.* **14**, 1039 (2014).
13. L. Machala, J. Tuček, and R. Zbořil, *Chem. Mater.* **23**, 3255 (2011).
14. L. C. Varanda, M. Jafellicci, P. Tartaj, K. O’ Grady, T. Gonzales-Carreno, M. P. Morales, T. Munoz, and C. J. Serna, *J. Appl. Phys.* **92**, 2079 (2002).
35. W. K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T. P. Maniecki, W. Ignaczak, and W. Maniukiewicz, *Appl. Catal. A-Gen.* **326**, 17 (2007).
46. H. M. Fan, J. B. Yi, Y. Yang, K. W. Kho, H. R. Tan, Z. X. Shen, J. Ding, X. W. Sun, M. C. Olivo, and Y. P. Feng, *ACS Nano* **9**, 2798 (2009).
57. R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova, and P. Pikal, *Hyperfine Interact.* **121**, 497 (1999).
68. R. Zboril, M. Mashlan, V. Papaefthymiou, and G. Hadjipanayis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **255**, 413 (2003).
79. J. Pechousek, D. Jancik, J. Frydrych, J. Navarik, and P. Novak, “Setup of Mössbauer Spectrometers at RCPTM” in *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012*, edited by J. Tuček and L. Machala, AIP Conference Proceedings Volume 1489, American Institute of Physics, Melville, New York, U.S.A., 2012, pp. 186–193.
20. J. Pechousek, R. Prochazka, D. Jancik, J. Frydrych, and M. Mashlan, “Universal LabVIEW-powered Mössbauer spectrometer based on USB, PCI or PXI devices” in *Journal of Physics: Conference Series* **217**, edited by H. Muller, M. Reissner, W. Steiner, and G. Wiesinger, IOP Publishing Ltd., Dirac House, Temple Back, Bristol, England, Art. No. 012006.
21. Z. Klencsár, E. Kuzmann, and A. Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **210**, 105 (1996).
22. R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, Wiley-VCH Publishers, Weinheim, 2003.
23. C. A. Gorski and M. M. Scherer, *Am. Mineral.* **95**, 1017 (2010).

Cite this: *RSC Adv.*, 2015, 5, 49719

Magnetic ground state of nanosized β -Fe₂O₃ and its remarkable electronic features†

Ondřej Malina,^a Jiří Tuček,^{*a} Petr Jakubec,^a Josef Kašlík,^a Ivo Medřík,^a Hiroko Tokoro,^b Marie Yoshikiyo,^b Asuka Namai,^b Shin-ichi Ohkoshi^b and Radek Zbořil^{*a}

To date, iron oxides have been extensively investigated for promising high applicability in various scientific and industrial fields. In general, several forms can be distinguished with respect to their crystal structure, which drives their specific physical (in particular, magnetic) properties. In this study, the pure β -Fe₂O₃ phase, prepared in a nanoparticle form by a solid-state synthetic strategy, was investigated by employing ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, magnetization measurements, transmission electron microscopy, X-ray powder diffraction, heat capacity measurements, and cyclic voltammetry. It is revealed that below the Néel transition temperature, β -Fe₂O₃ behaves as a canted antiferromagnet with a small net magnetic moment. For further possible utilization in photoelectrochemical applications, an estimation of the β -Fe₂O₃ band gap by cyclic voltammetry was performed, which was measured to be ~ 2.2 eV.

Received 24th April 2015

Accepted 19th May 2015

DOI: 10.1039/c5ra07484c

www.rsc.org/advances

Introduction

Iron oxides belong to a family of prominent materials that have been studied for decades. The interest in exploring them stems from the appealing physicochemical properties they exhibit.¹ Among them, their electronic and magnetic features have roused eminent attention not only in the scientific world but have also inspired the development of novel applications and the introduction of new technologies in which these features play an irreplaceable role.¹ Moreover, they show interesting biochemical properties (*e.g.*, biodegradability, biocompatibility, and non-toxic characteristics) favourable for their exploitation in various biomedical fields where other materials can hardly compete with them.^{2,3} Moreover, when synthesized as nano-objects (nanoparticles, thin films, nanowires, and nanorods), they become equipped with new material characteristics (*e.g.*, superparamagnetism) driven by finite-size and surface effects,⁴ remarkably extending their application potential.

Iron(III) oxide shows a polymorphism, a feature connected with the existence of two or more phases that are isochemical in nature but possess various physical behaviors, which originate

from different crystal structures they possess.^{1,5–9} Apart from the amorphous Fe₂O₃ form, four crystalline iron(III) oxide phases are recognized so far:^{1,5–9} (i) α -Fe₂O₃ (hematite), (ii) β -Fe₂O₃, (iii) γ -Fe₂O₃ (maghemite), and (iv) ϵ -Fe₂O₃. The α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ phases are the most frequently occurring polymorphs of iron(III) oxide; they can be readily found in nature and exist in both bulk and nanosized forms. Conversely, β -Fe₂O₃ and ϵ -Fe₂O₃ phases are rare forms with scarce abundance, which are stable only in nanosized dimensions. Upon heating, irreversible polymorphous transformations are commonly observed when β -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, and ϵ -Fe₂O₃ transform directly or *via* intermediates (*i.e.*, other iron(III) oxide polymorphs, existing in a certain temperature range) to α -Fe₂O₃ as the most thermodynamically stable iron(III) oxide form.^{5,10,11}

β -Fe₂O₃ was first reported in the pioneering work of Bonnevie-Svensen in 1956.¹² β -Fe₂O₃ shows a body-centered, cubic crystal structure of a bixbyite type with a lattice constant of $a = 9.393$ Å, which falls into the $Ia\bar{3}$ space group.^{5,7} The two crystallographically nonequivalent cation sites are recognized in the β -Fe₂O₃ crystal structure, *i.e.*, the b-sites and d-sites, both occupied with Fe³⁺ ions in a high-spin state ($S = 5/2$). They differ in the degree of local symmetry;^{5,7} whereas cation b-sites show C_{3i} symmetry, cation d-sites are describable in terms of C_2 symmetry. In the β -Fe₂O₃ unit cell, there are three times the number of d-sites than b-sites (24 Fe³⁺ d-site cations and 8 Fe³⁺ b-site cations), with all sites filled and no vacant positions remaining.^{5,7,13,14} The difference in site symmetry implies the different distortion of cation polyhedron related to the b- and d-sites; that is, b-sites are more distorted than d-sites.⁵ The β -Fe₂O₃ phase is thermally unstable and in most cases, transforms directly into α -Fe₂O₃ when the temperature exceeds 500 °C.^{5,10} However, for β -Fe₂O₃ nanoparticles with hollow

^aRegional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Experimental Physics and Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic. E-mail: jiri.tucek@upol.cz; radek.zboril@upol.cz

^bDepartment of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

† Electronic supplementary information (ESI) available: Temperature evolution of the hyperfine magnetic field and quadrupole-splitting parameter for both crystallographically non-equivalent sites, values of the Mössbauer hyperfine parameters derived from spectral fitting, and values of the effective mass of the Mössbauer probed atom and Debye temperature. See DOI: 10.1039/c5ra07484c

structures, a transformation to γ -Fe₂O₃ was observed, indicating the role of surface energy on phase stability.^{10,15} In our recent study, we have also shown the transformation of pure β -Fe₂O₃ nanoparticles in various ambient atmospheres, with some basic characterization of the resultant products.¹⁶

The optical measurement of β -Fe₂O₃ nanoparticles estimated the band gap to be from approximately 1.7 eV to 1.9 eV, depending on the morphology, which suggested that β -Fe₂O₃ is an insulator.^{17,18} From the magnetic ordering point of view, it is an antiferromagnetic material with a Néel temperature of ~ 110 – 119 K.^{5,7} Thus, out of all iron(III) oxide polymorphs, it is the only phase that behaves paramagnetically at room temperature. This significantly limits its possible utilization in applications requiring either strong magnetic response under low external magnetic fields or stable magnetization without an external magnetic field. Nevertheless, the β -Fe₂O₃ phase has been proposed to be promising in the field of optoelectronics (suitable absorbance and transmittance features in the visible electromagnetic region),¹⁷ as a chloroform sensor¹⁹ or as anodes in lithium batteries for performance optimization.²⁰ Recently, the β -Fe₂O₃ polymorph, prepared as a thin film, was also tested as an alternative iron oxide photocatalyst for photoassisted H₂ production.²¹

Several reaction routes for the production of the β -Fe₂O₃ phase have been reported in the literature so far. The synthetic techniques employed include hydrolysis,^{12,22} solid-state decomposition of the suitable iron-containing precursor,^{5,23,24} chemical vapor deposition,^{15,17,20,25–33} spray pyrolysis,³⁴ hydrothermal method,^{19,35} and microwave-assisted solvothermal route.³⁶ As precursors, various substances have been used such as FeCl₃,^{12,19,22,34–36} Fe₂(SO₄)₃,²³ Fe(F₃CCOCHCOCH₃)₃,²⁵ Fe(C₅H₇O₂)₃,^{15,17,26–28} Prussian blue,²⁴ and iron(II) diketone–diamine complexes.^{20,29–31} Currently, the β -Fe₂O₃ phase has been prepared in the form of spherical nanoparticles,³⁴ cubic nanoparticles,²⁴ nanoparticles with a hollow structure,^{15,17,27,28} nanopillars,^{20,30,31} and thin films.^{21,25,26} However, most of the reaction routes reported so far provide β -Fe₂O₃ phases in low yields or in a mixture with other iron(III) oxide polymorphs (especially α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃).

In this study, we investigated the structural properties of the β -Fe₂O₃ phase through transmission electron microscopy and X-ray powder diffraction and physical properties through magnetic measurements and by means of zero-field and in-field ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy in paramagnetic and magnetically ordered state. Using ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, we found physical parameters such as an effective vibrating mass, Debye temperature, and the value of the spin-flop transition field, and we propose the magnetic ground state below the Néel temperature. From the ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy perspective, all the obtained results complete the previously published data that have been collected for other iron(III) oxide polymorphs but not for the β -Fe₂O₃ phase. Moreover, we have also experimentally estimated a band gap by cyclic voltammetry to compare the results with a previously reported band gap suggested by optical measurements. The heat capacity measurement was performed to complete the magnetic ordering transition data, including magnetic transition enthalpy and entropy.

Experimental section

Material preparation

The β -Fe₂O₃ sample was prepared following the thermal decomposition of Fe₂(SO₄)₃·5H₂O in the presence of NaCl. The preparation method used has already been published, and the detailed description can be found elsewhere.^{23,37} Briefly, the Fe₂(SO₄)₃·5H₂O (purchased from Sigma-Aldrich) was mixed together with NaCl, and the powdered mixture was then annealed for 1 h at 400 °C.

Characterization techniques

Transmission electron microscopy (TEM) images were collected using a JEOL JEM-2010 electron microscope operating at 160 kV with a point-to-point resolution of 1.9 Å.

The X'Pert PRO MPD diffractometer (PANalytical) in Bragg–Brentano geometry was used to record the diffraction pattern of the prepared sample. The diffractometer operates with iron-filtered CoK α radiation ($\lambda = 0.178901$ nm). The pattern was recorded in the 2θ range of 5°–120° (2θ resolution of 0.017°). Commercially available SRM640 (Si) and SRM660 (LaB₆) standards from NIST (National Institute of Standards and Technologies) were used to evaluate line positions and instrumental line broadening, respectively. The crystalline phase identification and Rietveld refinement were performed by employing High Score Plus (PANalytical) software in conjunction with the PDF-4+ and ICSD databases.

A superconducting quantum interference device (SQUID, MPMS XL-7, Quantum Design) was used for the magnetization measurements. The temperature dependence of the magnetization was recorded in a sweep mode of 1.5 K min^{−1} in zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) measuring regimes. To obtain ZFC magnetization, the sample was cooled from 300 to 5 K in a zero magnetic field, and the measurement was carried out on warming from 5 to 300 K under an external magnetic field (0.1 T). In the case of the FC magnetization measurements, the sample was cooled from 300 to 5 K under an external magnetic field (0.1 T), and the measurement was carried out on warming from 5 to 300 K at the same value of the external magnetic field (0.1 T). The heat capacity (C_p) measurement was conducted through a relaxation method using a Quantum Design 6000 physical property measurement system (PPMS). The powder sample for the C_p measurements was pressed into a pellet. The thermal contact between the sample and sample platform was assured by Apiezon N grease.

The zero-field ⁵⁷Fe Mössbauer spectra were obtained in a broad temperature range from 5 to 300 K by employing a Mössbauer spectrometer operating in a constant acceleration mode and equipped with a 50 mCi ⁵⁷Co(Rh) source.^{38–40} The values of the isomer shift are attributed to α -Fe at room temperature. For the in-field ⁵⁷Fe Mössbauer measurements, the sample was placed in a cryomagnetic system (Oxford Instruments) and exposed to various external magnetic fields, in parallel orientation to the γ -ray propagation. All of the acquired Mössbauer spectra were fitted using the MossWinn software.⁴¹

For cyclic voltammetry, all electrochemical experiments were performed using a PGSTAT128N potentiostat (Metrohm Autolab B.V.) monitored by the NOVA software. A conventional three-electrode cell configuration was employed. A β -Fe₂O₃-modified glassy carbon electrode (GCE) was used as the working electrode, with an Ag/Ag⁺ electrode and platinum wire as the reference and counter electrodes, respectively; 0.1 mol L⁻¹ tetrabutylammonium hexafluorophosphate (NBu₄PF₆) dissolved in acetonitrile was employed as a supporting electrolyte. The GCE surface was modified with β -Fe₂O₃ by a drop-coating method: a 10 μ L drop of β -Fe₂O₃ (2.5 g L⁻¹) was coated onto the GCE surface and allowed to dry at ambient temperature to form a thin film. All experiments were carried out at room temperature.

Results and discussion

Size, structural and magnetic characterization

TEM images of the pure β -Fe₂O₃ sample (see Fig. 1a and b) revealed that the system contains nanoparticles of two distinct size classes. It is revealed that the two size fractions are well described (employing the χ^2 -test performed on a 99% statistical confidence level) in terms of log-normal distribution curves with average particle sizes of 14.3 and 51.1 nm and log-normal standard deviations of 0.34 and 0.41, respectively (see Fig. 1c).

The purity of the as prepared β -Fe₂O₃ sample was also characterized by means of X-ray powder diffraction (XRD), see Fig. 2a. All of the observed diffraction lines correspond to well-crystallized β -Fe₂O₃ (PDF collection code: 04-003-1027, lattice constant $a = 9.42(5)$ Å and space group $Ia\bar{3}$) without any experimentally detectable admixtures of other Fe₂O₃ polymorphs.

The macroscopic magnetic response of the prepared sample was studied by measuring the ZFC and FC magnetization curves (see Fig. 2b). A maximum response occurring at ~ 112 K is clearly observed in both curves, which corresponds well to the Néel temperature (T_N) of β -Fe₂O₃, a magnetic ordering transition temperature from paramagnetic to antiferromagnetic state. Above T_N , the FC magnetization curve shows good correlation with the well-known Curie-Weiss law. The fit of the experimental data (Fig. 2c) yields a Weiss temperature value (θ_{Weiss}) and Curie constant (C) equal to -757 K and 104×10^{-6} m³ mol⁻¹, respectively. The θ_{Weiss} value was obtained as an extrapolation from the smooth curve through the experimental points (Fig. 2c), and its negative value (negative intercept) corresponds to the presence of antiferromagnetic exchange interactions between neighboring iron magnetic moments as expected for an antiferromagnetic material.

The results of the experimentally determined θ_{Weiss} value follows published reports; θ_{Weiss} values in antiferromagnets are very often a long way from T_N .⁴² Below T_N , despite general assumptions valid for antiferromagnetic materials, there is no continuous decrease in magnetization with a decrease in temperature. However, there is a change in the slope in the temperature evolution of magnetization around ~ 41 K due to the presence of either temperature-driven magnetic transition or structural change. To the best of our knowledge, there are no

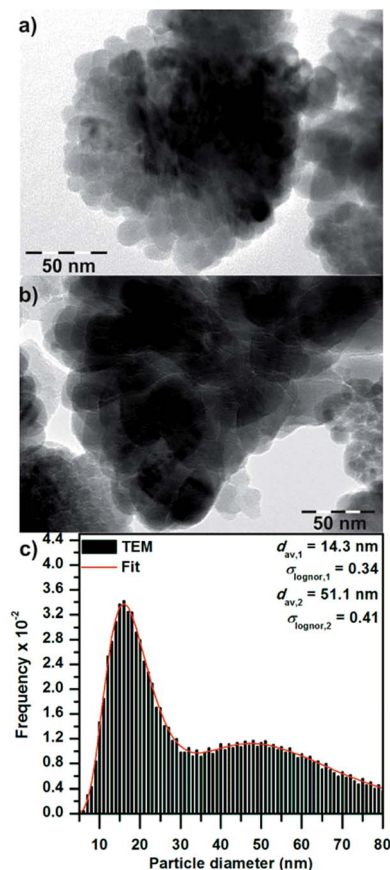


Fig. 1 (a and b) TEM images showing the fractions of smaller and larger β -Fe₂O₃ nanoparticles and (c) particle-size distribution derived from TEM images, in which bars correspond to experimentally observed nanoparticle sizes and the red curve represents the best theoretical fit employing two log-normal distribution curves.

observation of any low-temperature magnetic transition (LTMT) in β -Fe₂O₃ system or publication of any experimental and theoretical suggestions for possible LTMT occurrence as reported in other antiferromagnetic systems.⁴³ Based on XRD and magnetization measurement results, the two possible explanations are suggested. First, the situation appears similar to the study of low-temperature magnetic behavior in an antiferromagnetic alabandite (α -MnS) system, in which oxidation produces very low concentrations of ferrimagnetic hausmannite (Mn₃O₄) impurity on α -MnS grain surfaces. The impurity (Mn₃O₄) then governs the magnetic response of the aforementioned system below its Curie temperature ($T_C \sim 40$ K), modifying its temperature magnetization behavior.⁴⁴ In the case of the β -Fe₂O₃ system, we assume that the sign of transition occurring at ~ 41 K could reflect the presence of impurity, which is, however, negligible (*i.e.*, below the detection limit of XRD and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy). The second proposal of unusual magnetic behaviour around ~ 41 K is based on magnetic measurement results, as well as from the in-field ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy (see below). As previously mentioned, slope change is observed only for FC magnetization, which suggests the effect of the external magnetic field on magnetic

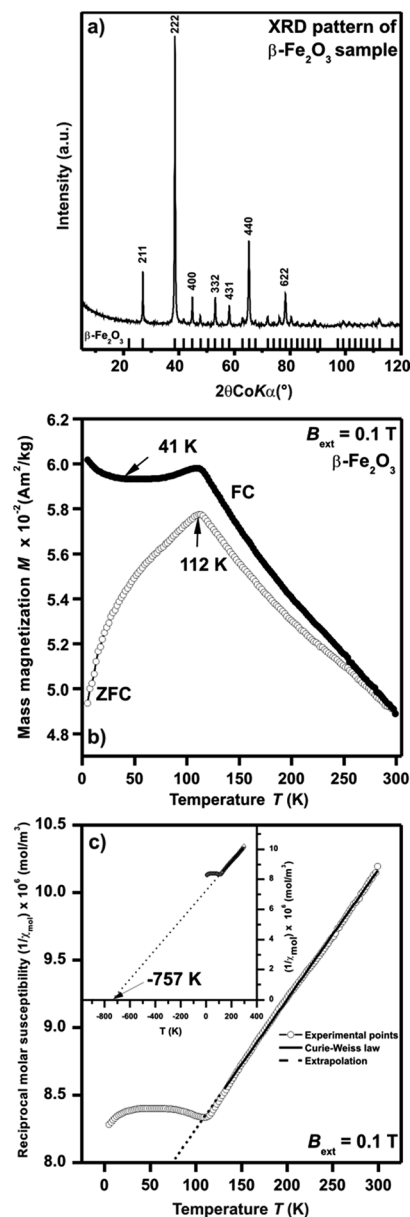


Fig. 2 (a) XRD pattern of the prepared sample with all of the peaks corresponding to $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$; the major XRD peak was detected at $2\theta = 38.55^\circ$, whereas the second was observed at $2\theta = 65.19^\circ$; (b) ZFC and FC magnetization measurements under 0.1 T; (c) temperature evolution of the reciprocal molar susceptibility and extrapolation of the Curie–Weiss law.

behaviour. It appears that the spin arrangement is not precisely in an antiparallel orientation, and the $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase behaves as a canted antiferromagnetic material below the Néel temperature. This is also encouraged by the calculation of the net magnetic moment, which is equal to $0.0026 \mu_{\text{B}}$ per Fe cation. The results are in good agreement with in-field ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy measurements (see below).

Fig. 3 shows the C_p vs. T plot during the cooling process. As temperature decreases, the C_p value monotonically decreases, and a peak is observed at $\sim 110 \text{ K}$. The C_p value is described as the sum of the contributions from lattice vibration, C_{lat} , and

magnetic ordering, C_{mag} : $C_p = C_{\text{lat}} + C_{\text{mag}}$. To estimate C_{lat} , we carried out curve fitting of the observed C_p plots with the equation based on the Debye model. The solid line in the inset of Fig. 3 shows the C_{lat} curve. The C_{mag} is obtained by subtracting C_{lat} from C_p (shadow area in Fig. 3). The magnetic transition enthalpy, $\Delta H_{\text{mag}} (= \int C_{\text{mag}} dT)$, and magnetic transition entropy, $\Delta S_{\text{mag}} (= \int C_{\text{mag}} d \ln T)$, are estimated as $\Delta H_{\text{mag}} = 1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S_{\text{mag}} = 23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. By considering the magnetic ion in $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as the classical Fe^{3+} ($S = 5/2$), the theoretical value of ΔS_{mag} per formula is calculated as $\Delta S_{\text{mag}} = 8.31 \times \ln 6^2 = 29.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, which is roughly close to the experimental value.

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and ground magnetic state determination

To obtain a deeper view into the temperature dependence of the physical properties of the $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sample, we collected ^{57}Fe Mössbauer spectra in the paramagnetic region with in a wide temperature range from 120 K to room temperature. At these temperatures, the spectral profile can be decomposed to the two doublet components (see, for example, the zero-field Mössbauer spectrum at room temperature in Fig. 4 and Table S1 in ESI†) corresponding to the two crystallographically nonequivalent iron cation sites, *i.e.*, the b-sites and d-sites, both occupied by Fe^{3+} ions in high-spin states ($S = 5/2$). The spectral-area ratio of the two doublets is ideally equal to 1 : 3, reflecting the number of b-sites and d-sites in the $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal structure.⁷ All the Mössbauer spectra above the Néel transition temperature were fitted according to the same model, assuming that (i) the spectral area is very close to 1 : 3 between the b-sites and the d-sites and (ii) the values of the line width corresponding to the b-sites and the d-sites are not the same but close to each other.

The temperature dependence of the isomer shift (δ) and quadrupole splitting (ΔE_{Q}) was derived from the recorded Mössbauer spectra. It can be clearly evidenced from the Mössbauer hyperfine parameters listed in Table S1 in ESI† that there is no strong ΔE_{Q} temperature dependence in either Fe^{3+} site. In general, we distinguish two main sources of an electrical-field gradient (EFG) tensor having distinct

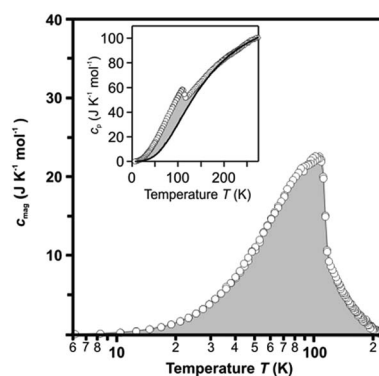


Fig. 3 C_{mag} vs. $\log T$ plot of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at zero external magnetic field during the cooling process. Inset) C_p (circles) and calculated lattice vibration C_{lat} (black line) vs. T plot. The shadowed area indicates the contribution of the magnetic heat capacity, C_{mag} .

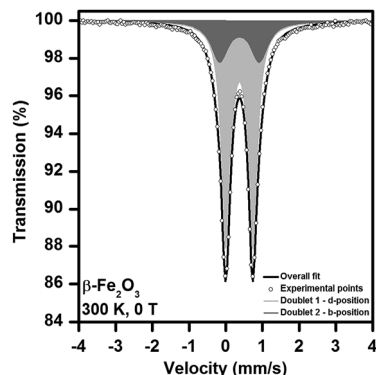


Fig. 4 Zero-field ^{57}Fe Mössbauer spectrum at room temperature.

temperature dependences. The first source is strongly temperature dependent and comes from the valence electron contribution, $(V_{zz})_{\text{val}}$, associated with an anisotropic electron distribution in the valence shell of the probed Mössbauer atom. On the other hand, the second is related to the lattice contribution, $(V_{zz})_{\text{lat}}$, and is hardly affected by temperature. Note that the second source arises from the electrical charge of atoms surrounding the Mössbauer-active atoms. Thus, in the case of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles, $(V_{zz})_{\text{lat}}$ seems to be the main source to the EFG tensor in the $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system for both sites as we observe no or very weak temperature dependence of ΔE_Q at both cation sites (see Table S1 in ESI†).

Considering the temperature evolution of δ and classical high-temperature limit (eqn (1)), we can calculate the effective vibrating mass (M_{eff}) for both sites following the expression (see Table S2 in ESI†)^{45,46}

$$\frac{d\delta}{dT} = \frac{3}{2} \frac{E_\gamma k_B}{M_{\text{eff}} c^2}, \quad (1)$$

where T represents temperature, E_γ is the energy of the Mössbauer gamma photon, k_B denotes the Boltzmann constant, M_{eff} stands for the effective vibrating mass, and c corresponds to the speed of light. By using the high-temperature limit, M_{eff} was evaluated to be equal to 79 amu and 72 amu for the b-sites and d-sites, respectively.

Furthermore, an area, $A(T)$, under the absorption resonance curve of a Mössbauer spectrum is connected with the recoil-free fraction, $f(T)$; the $f(T)$ temperature evolution follows the $A(T)$ temperature behavior provided by (see Table S2 in ESI†)

$$\frac{d \ln A}{dT} = \frac{d \ln f}{dT}. \quad (2)$$

If the value of M_{eff} is determined and the high-temperature limit of the recoil-free fraction as well as the relation between $A(T)$ and $f(T)$ (eqn (2)) are considered, then the Debye temperature (Θ_D) can be evaluated for both cation sites as a strength of the bonds between the lattice and the probed Mössbauer atom (ESI Table S2†), *i.e.*,

$$\frac{d \ln A}{dT} = -\frac{6E_R}{k_B \Theta_D^2} = -\frac{3E_\gamma^2}{k_B M_{\text{eff}} c^2 \Theta_D^2}, \quad (3)$$

where E_R represents the recoil energy. It follows that Θ_D is 167 K and 175 K for the b-sites and d-sites, respectively.

The Mössbauer spectra of the studied sample, measured in a temperature range from 20 to 110 K, are shown in Fig. 5; the values of the Mössbauer hyperfine parameters, derived from the analyses of the collected Mössbauer spectra, are listed in Table S1 in ESI†. At 20 K, the spectral profile is well deconvoluted by the two sextet components differing markedly in the quadrupole splitting (ΔE_Q) and hyperfine magnetic field (B_{hf}) values. The presence of the two magnetically split components reflects the two crystallographically nonequivalent Fe^{3+} -occupied cation sites, *i.e.*, the b-sites and d-sites. The spectral-area ratios of the two components corresponding to the b-sites and the d-sites is very close to 1 : 3, following the occupation of individual cation positions in the $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal structure. Thus, the low-temperature measurement again confirmed that all cation sites are fully filled, excluding any presence of vacancies. The non-zero value of the ΔE_Q parameter implies deviation from the spherical symmetry of the local surroundings, driven both by structural arrangement and by electron charge distribution. The difference in ΔE_Q value observed for the b-sites and d-sites originates from a distinct degree of symmetry around the probed Mössbauer atoms. It is well known that the b-sites exhibit a higher distortion level, compared with that of the d-sites.⁷ At the b-sites, the B_{hf} value is higher than that found at the d-sites. On increasing the temperature, the magnetically split spectral profile is preserved up to a temperature of 100 K, above which the spectrum collapses into doublets. At both sites, the decrease in B_{hf} (see Fig. S1a in ESI†) follows the Brillouin $S = 5/2$ function as expected, taking into account the spin state of iron cations. Note that the decrease in B_{hf} with temperature is not identical due to the different number of the nearest neighbors at each site.⁴⁸ Contrary to the paramagnetic region (above 120 K), when the ΔE_Q parameter is temperature independent for both sites in the magnetically ordered state (below 120 K), we observe a monotonous increase in ΔE_Q for the b-sites (in the case of the d-sites, no practical change with the temperature is observed; see Fig. S1b in ESI†). This implies a change in the symmetry of the local surroundings.

At 110 K, the Mössbauer spectrum consists of doublet and sextet components; the sextet is fitted with hyperfine magnetic-field distribution, which indicates the collapse of the magnetically ordered state (see Fig. 5). The appearance of the relaxation component at 80 and 100 K (see Fig. 5) is connected with the onset of the magnetic transition due to the increasing fluctuations of the cation magnetic moments around the particular easy axis of magnetization.

Moreover, we performed the in-field ^{57}Fe Mössbauer experiments in parallel geometry to monitor the magnetic behaviour of the $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase at low temperatures and under external magnetic fields. The in-field Mössbauer spectra of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, measured at a temperature of 5 K and under various inductions of the external magnetic field ranging from 0 to 8 T, are depicted in Fig. 6; the values of the Mössbauer hyperfine parameters, derived from the spectra fitting, are summarized in Table S1 in ESI†.

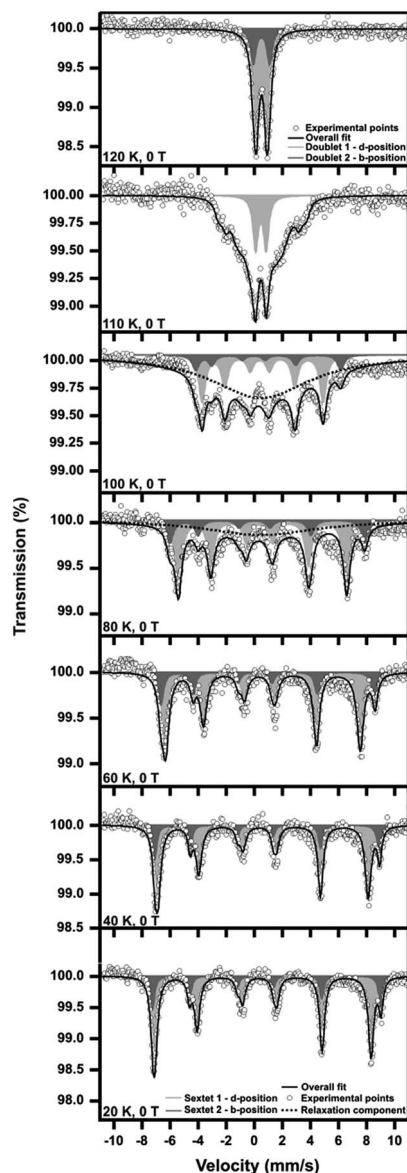


Fig. 5 Temperature evolution of the zero-field ^{57}Fe Mössbauer spectra for the prepared $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sample, measured in a temperature range from 20 to 120 K.

The Mössbauer spectrum recorded at 5 K and without an induction of the external magnetic field is comparable with that measured at 20 K (see Fig. 6 and Table S1 in ESI[†]), as well as the Mössbauer spectra recorded at 5 K and under 1 T and 2 T fields. The two sextets are still resolved having the spectral-area ratio of 1 : 3, corresponding to b-sites and d-site occupation by Fe^{3+} ions. However, in external magnetic fields of 3.5 and 5 T, the spectral profile is completely changed. The two sextets are observed again but with the spectral-area ratio close to 1 : 1. Moreover, the values of the ΔE_Q parameter for both sextets are different from those derived for the two sextets related to the crystallographically nonequivalent sites. This implies that under 3.5 T, the magnetically split components observed belong to the two magnetic sublattices (denoted as A-sublattice and B-sublattice) evolved after spin-flop transition. Thus, for $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$,

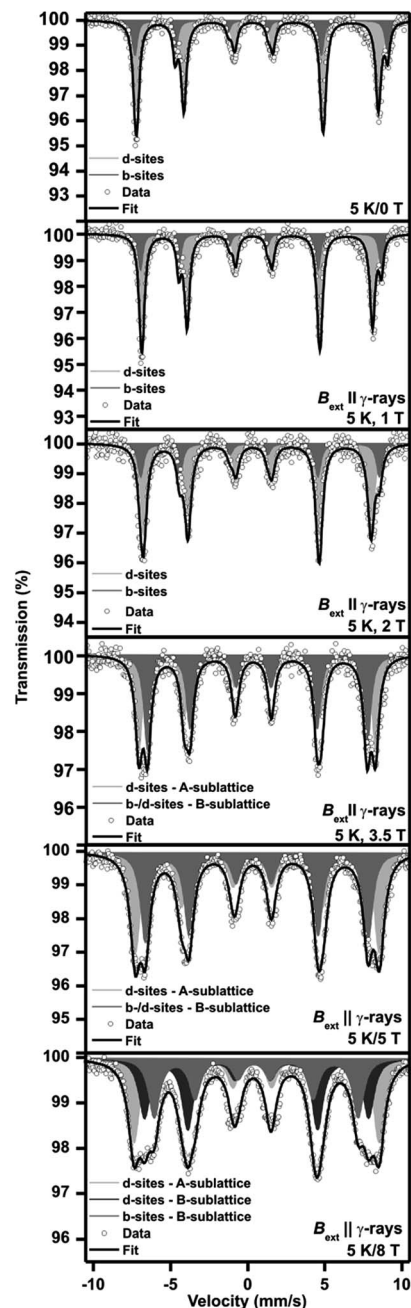


Fig. 6 The in-field ^{57}Fe Mössbauer spectra of the prepared $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sample.

the field-induced spin-rearrangement phenomenon, typically occurring in antiferromagnetic materials, occurs somewhere in the range of external magnetic fields from 2 T to 3.5 T. In other words, the b-sites and d-sites do not represent magnetic sublattices; the A-sublattice consists of 2/3 of d-sites, and the B-sublattice is composed of all of the b-sites and remaining d-sites.

To further explain the identification of cation positions belonging to a particular sublattice, the Mössbauer spectra under 5 T and 8 T were recorded. For Fe^{3+} ions, it is well accepted that the hyperfine magnetic field is given only by the

negative Fermi contact term; the dipolar and orbital terms are equal to zero.⁴⁶ Thus, an Fe^{3+} magnetic moment lies exactly in the opposite direction with respect to the hyperfine magnetic-field orientation. Assuming that the intensities of the second and fifth Mössbauer resonant lines are given as $A_{2,5} = (4\sin^2(\theta))/(1 + \cos^2(\theta))$,⁴⁶ where θ is the angle of the (effective) hyperfine magnetic field oriented along the direction of γ -rays propagation, a vector diagram can be constructed showing the magnetization orientation in a particular magnetic sublattice.⁴⁹ It can be clearly observed from Fig. 7a that under 5 T, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ does not behave as an ideal antiferromagnetic material; the angle between sublattice magnetizations is not equal to 180° , providing a net moment of the magnetic structure equal to $0.0033 \mu_B$ per cation. This value is in good accordance with the net magnetic moment derived from magnetization measurements. Thus, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ orders as a canted antiferromagnet below the Néel transition temperature. If stronger magnetic field is applied (8 T; see Fig. 7b), three spectral components are resolved (see Fig. 6). From the spectral analysis, it is revealed that the d-sites forming the B-sublattice magnetically decouple from the b-sites in the B-sublattice, further proof of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic structural non-colinearity.

Estimation of band gap

For the design of novel electronic devices, it is necessary to determine the absolute energy-level locations of both conduction and valence bands.⁵⁰ It is very well known that cyclic voltammetry (CV) can be used for the determination of band gaps, as well as that of conduction ($E_{\text{CB}}^{\text{edge}}$) and valence band-edge ($E_{\text{VB}}^{\text{edge}}$) energy levels, respectively.^{51,52} The onset potentials of the studied material can be determined from the intersection of the two tangents drawn at the rising and baseline-charging currents of the CV record (see Fig. 8). It can be observed in Fig. 8 that during the CV scan, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ undergoes irreversible electron exchange at around -0.5 V and 1.6 V.

The band edge can be calculated from the onset oxidation potential ($E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$) and onset reduction potential ($E_{\text{red}}^{\text{onset}}$), according to the following equations:⁵³

$$E_{\text{CB}}^{\text{edge}} = -I_p = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4.71)\text{eV}, \quad (4)$$

$$E_{\text{VB}}^{\text{edge}} = -E_a = -(E_{\text{red}}^{\text{onset}} + 4.71)\text{eV}, \quad (5)$$

where I_p is an ionization potential correlated to $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$, and E_a is an electron affinity corresponding with $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$. From Fig. 8, it is obvious that the reduction peak occurs at around -0.5 V, and therefore, $E_{\text{VB}}^{\text{edge}}$ can be estimated to be -4.16 eV. An oxidation peak can be observed around 1.6 V, and thus, $E_{\text{CB}}^{\text{edge}}$ can be estimated to be -6.36 eV. The energy band gap (E_g) can then be calculated, resulting in the value of 2.2 eV. For the characterization of reproducibility, five different electrodes were modified and subsequently tested. Relative standard deviation (R.S.D.) as the average value of five measurements of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was found to be 1.7% .

The band gap value experimentally determined by cyclic voltammetry is highly similar to that of hematite. Due to these interesting results, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles can be considered as

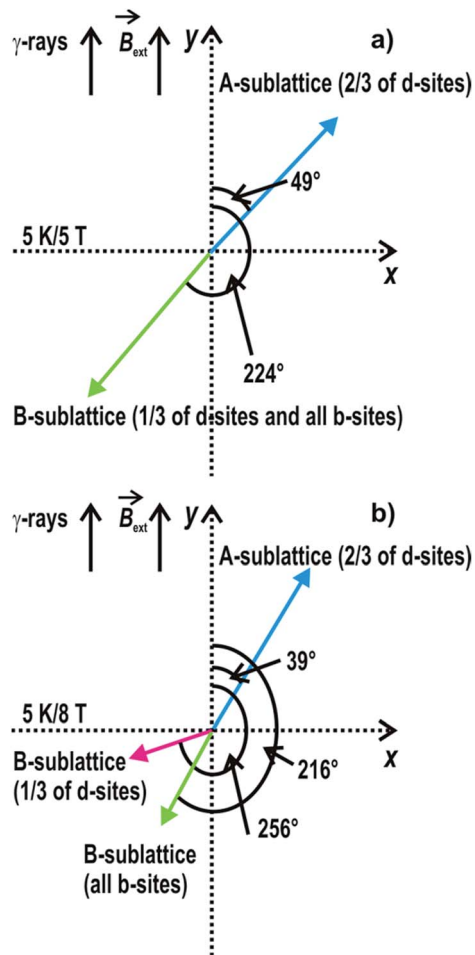


Fig. 7 Vector diagram demonstrating the magnetic moment orientations of Fe atoms at individual $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal sites as derived from analysis of the (a) 5 K/5 T ^{57}Fe Mössbauer and (b) 5 K/8 T ^{57}Fe Mössbauer spectra.

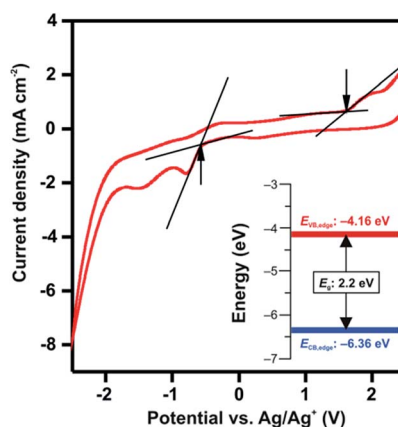


Fig. 8 Cyclic voltammogram of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -modified GCE in an acetonitrile solution containing 0.1 mol L^{-1} tetrabutylammonium hexafluorophosphate (NBu_4PF_6) as a supporting electrolyte (arrows indicate where the onsets of the oxidation and reduction peaks are); conditions: three-electrode cell (GCE, working electrode, Pt, counter electrode, Ag/Ag^+ , reference electrode) and scan rate: 100 mV s^{-1} . Inset: energy band diagram.

suitable materials for photoelectrochemical water-splitting reactions.

Palacký University in Olomouc (IGA_PrF_2015_017), CREST of JST, and JSPS KAKENHI 15H05697.

Conclusions

In the present study, we examined the structural and physico-chemical properties of a pure β -Fe₂O₃ phase with following conclusions:

(i) From the magnetic temperature behaviour and Curie–Weiss law, we calculated the Weiss temperature and the Curie constant to be equal to -757 K and $104 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, respectively. Note that the Néel temperature for the highly pure β -Fe₂O₃ phase was found to be ~ 112 K. To precisely determine the transition information of the magnetically ordered state, we also performed heat capacity measurements. Measured data reveals magnetic transition enthalpy and entropy values to be equal to $\Delta H_{\text{mag}} = 1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S_{\text{mag}} = 23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectively.

(ii) The zero-field ^{57}Fe Mössbauer spectra collected in the paramagnetic regime, *i.e.*, above ~ 112 K, were used to determine the Debye temperature (effective vibrating mass) to be equal to 167 K (79 amu) and 175 K (72 amu) for the b-sites and d-sites, respectively. In addition, the lattice contribution, $(V_{\text{zz}})_{\text{lat}}$, arising from the electric charges of atoms surrounding the Mössbauer-active atoms were identified as a main source of the EFG tensor for both crystallographically nonequivalent cation sites (*i.e.*, Fe³⁺ sites) in the β -Fe₂O₃ phase.

(iii) From the in-field ^{57}Fe Mössbauer spectra up to 8 T, the spin-flop transition field was found to be between 2 and 3.5 T for the β -Fe₂O₃ phase. Below 2 T, the ^{57}Fe Mössbauer spectra reflect the arrangements of Fe³⁺ cations in the two crystallographically nonequivalent cation positions. On the other hand, above 3.5 T, β -Fe₂O₃ magnetic sublattices are clearly identified with an A-sublattice formed by $2/3$ of the d-sites, and a B-sublattice composed of $1/3$ of the d-sites and all of the b-sites. The β -Fe₂O₃ magnetic structure is not collinear, and thus β -Fe₂O₃ behaves as a canted antiferromagnet with a non-zero net magnetic moment as evidenced from Mössbauer analysis and magnetization measurements.

(iv) The cyclic voltammetry measurements reveal the value of the band gap amounting to ~ 2.2 eV, which is not identical from that estimated by optical measurements. Conversely, the estimated band-gap value and valence band-edge positions predestinate β -Fe₂O₃ as a convenient and promising material for the conversion of solar energy to chemical fuel.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the support from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (LO1305), the LH-KONTAKT II research project (LH12079 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic), the Education for Competitiveness Operational Program—European Social Fund (CZ.1.07/2.3.00/20.0155 and CZ.1.07/2.3.00/20.0058 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic), the Internal IGA grant of the

Notes and references

- 1 R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, WILEY-VCH, Weinheim, 2nd edn, 2000.
- 2 A. K. Gupta and M. Gupta, *Biomaterials*, 2005, **26**, 3995–4021.
- 3 S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst and R. N. Muller, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2064–2110.
- 4 J. L. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc, Magnetic Relaxation of Fine Particle Systems, in *Advances in Chemical Physics*, ed. I. Prigogine and S. A. Rice, John Wiley, New York, 1997, vol. 98, pp. 283–494.
- 5 R. Zboril, M. Mashlan and D. Petridis, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 969–982.
- 6 J. Tuček, R. Zbořil, A. Namai and S. Ohkoshi, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 6483–6505.
- 7 J. Tuček, P. Tuček, J. Čuda, J. Filip, J. Pechoušek, L. Machala and R. Zbořil, *AIP Conf. Proc.*, 2012, **1489**, 56–74.
- 8 J. Jin, S. Ohkoshi and K. Hashimoto, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 48–51.
- 9 A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Yamada, S. Sakurai, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tokoro and S. Ohkoshi, *Nat. Commun.*, 2012, **3**, 1035.
- 10 L. Machala, J. Tuček and R. Zbořil, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 3255–3272.
- 11 S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto and S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 18299–18303.
- 12 M. B. Svendsen, *Naturwissenschaften*, 1958, **45**, 542.
- 13 T. Danno, D. Nakatsuka, Y. Kusano, H. Asaoka, M. Nakanishi, T. Fujii, Y. Ikeda and J. Takada, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 770–774.
- 14 P. Brázda, J. Kohout, P. Bezdička and T. Kmječ, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 1039–1046.
- 15 C.-W. Lee, S.-S. Jung and J.-S. Lee, *Mater. Lett.*, 2008, **62**, 561–563.
- 16 O. Malina, J. Kaslik, J. Tuček, J. Cuda, I. Medrik and R. Zboril, *AIP Conf. Proc.*, 2014, **96**, 89–96.
- 17 C. W. Lee, K. W. Lee and J. S. Lee, *Mater. Lett.*, 2008, **62**, 2664–2666.
- 18 G. Carraro, R. Sugrañez, C. Maccato, A. Gasparotto, D. Barreca, C. Sada, M. Cruz-yusta and L. Sánchez, *Thin Solid Films*, 2014, **564**, 121–127.
- 19 M. M. Rahman, A. Jamal, S. B. Khan and M. Faisal, *Superlattices Microstruct.*, 2011, **50**, 369–376.
- 20 G. Carraro, D. Barreca, M. Cruz-Yusta, A. Gasparotto, C. Maccato, J. Morales, C. Sada and L. Sánchez, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 3798–3801.
- 21 G. Carraro, C. Maccato, A. Gasparotto, T. Montini, S. Turner, O. I. Lebedev, V. Gombac, G. Adami, G. Van Tendeloo, D. Barreca and P. Fornasiero, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 372–378.
- 22 A. Kumar and A. Singhal, *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **131**, 230–240.

- 23 R. Zboril, M. Mashlan, V. Papaefthymiou and G. Hadjipanayis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2003, **255**, 413–417.
- 24 L. Machala, G. Zoppellaro, J. Tuček, K. Šafářová, Z. Marušík, J. Filip, J. Pechousek and R. Zbořil, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 19591.
- 25 L. Ben-Dor, E. Fischbein, I. Felner and Z. Kalman, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124**, 451.
- 26 T. Maruyama and T. Kanagawa, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **143**, 1675–1677.
- 27 J. S. Lee, S. S. Im, C. W. Lee, J. H. Yu, Y. H. Choa and S. T. Oh, *J. Nanopart. Res.*, 2004, **6**, 627–631.
- 28 C. W. Lee, S. Kim and J. S. Lee, *Key Eng. Mater.*, 2006, **317–318**, 219–222.
- 29 D. Barreca, G. Carraro, A. Devi, E. Fois, A. Gasparotto, R. Seraglia, C. Maccato, C. Sada, G. Tabacchi, E. Tondello, A. Venzo and M. Winter, *Dalton Trans.*, 2012, 149.
- 30 G. Carraro, D. Barreca, E. Comini, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Sada and G. Sberveglieri, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 6469.
- 31 G. Carraro, D. Barreca, C. Maccato, E. Bontempi, L. E. Depero, C. de Julián Fernández and A. Caneschi, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 1039.
- 32 D. Barreca, G. Carraro, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Sada, A. P. Singh, S. Mathur, A. Mettenbörger, E. Bontempi and L. E. Depero, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 14189–14199.
- 33 G. Carraro, A. Gasparotto, C. Maccato, E. Bontempi, F. Bilo, D. Peeters, C. Sada and D. Barreca, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 8710.
- 34 T. Gonzalez-Carreno, M. P. Morales and C. J. Serna, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1994, **13**, 381–382.
- 35 M. M. Rahman, A. Jamal, S. B. Khan and M. Faisal, *J. Nanopart. Res.*, 2011, **13**, 3789–3799.
- 36 S. I. S. Ramya and C. K. Mahadevan, *Mater. Lett.*, 2012, **89**, 111–114.
- 37 R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova and P. Pikal, *Hyperfine Interact.*, 1999, **120/121**, 497–501.
- 38 J. Pechousek, D. Jancik, J. Frydrych, J. Navarik and P. Novak, *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science*, 2012, vol. 1489, pp. 186–193.
- 39 J. Pechousek, R. Prochazka, D. Jancik, J. Frydrych and M. Mashlan, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2010, **217**, 012006.
- 40 P. Novak, J. Pechousek, O. Malina, J. Navarik and L. Machala, *AIP Conf. Proc.*, 2014, **67**, 67–71.
- 41 Z. Klencsár, E. Kuzmann and A. Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1996, **210**, 105–118.
- 42 S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press Inc., New York, 1st edn, 2001.
- 43 J. Cuda, T. Kohout, J. Tuček, J. Haloda, J. Filip, R. Pucek and R. Zboril, *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2011, **116**, 1–9.
- 44 J. Čuda, T. Kohout, J. Filip, J. Tuček, A. Kosterov, J. Haloda, R. Skala, E. Santala, I. Medrik and R. Zbořil, *Am. Mineral.*, 2013, **98**, 1550–1556.
- 45 Y. L. Chen and D. P. Yang, *Mössbauer effect in lattice dynamics*, WILEY-VCH, Weinheim, 2007.
- 46 N. N. Greenwood and T. C. Gibb, *Mössbauer spectroscopy*, Chapman & Hall Ltd., London, UK, 1971.
- 47 J. Cuda, R. Zboril, O. Schneeweiss, J. Tuček, V. Prochazka, M. Maslan and P. Tuček, *AIP Conf. Proc.*, 2010, **1258**, 55–67.
- 48 E. R. Bauminger, L. Ben-Dor, I. Felner, E. Fischbein, I. Nowik and S. Ofer, *Phys. B*, 1977, **86–88**, 910–912.
- 49 J. Tuček, S. Ohkoshi and R. Zboril, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**, 100–103.
- 50 B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 147–150.
- 51 S. K. Haram, A. Kshirsagar, Y. D. Gujarathi, P. P. Ingole, O. A. Nene, G. B. Markad and S. P. Nanavati, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 6243–6249.
- 52 S. N. Inamdar, P. P. Ingole and S. K. Haram, *ChemPhysChem*, 2008, **9**, 2574–2579.
- 53 J. Li, H. Zhong, H. Liu, T. Zhai, X. Wang, M. Liao, Y. Bando, R. Liu and B. Zou, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 17813.

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY



Autoreferát disertační práce

**Fyzikálně-chemická charakterizace nanočásticového systému
 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

Autor práce: Mgr. Ondřej Malina

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Aplikovaná fyzika

Vedoucí práce: doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D

Rok odevzdání: 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předkládanou disertační práci vypracoval samostatně pod vedením doc. Mgr. Jiřího Tučka, Ph.D., za použití citované literatury.

Podpis autora:

Student: Mgr. Ondřej Malina
 Katedra experimentální fyziky,
 Univerzita Palackého v Olomouci, Česká republika

Školitel: Doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.
 Katedra experimentální fyziky,
 Univerzita Palackého v Olomouci, Česká Republika

Oponenti: Ing. Oldřich Schneeweiss, DrSc.
 Ústav fyziky materiálů
 Akademie věd České republiky, Brno, Česká republika

prof. Ing. Marcel Miglierini, DrSc.
Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva, Fakulta elektrotechniky a informatiky
Slovenská technická univerzita v Bratislavě, Slovensko

Datum a místo obhajoby dizertační práce:

.....
.....

Abstrakt

Práce je zaměřena na komplexní fyzikálně-chemickou charakterizaci vzácné fáze, β -Fe₂O₃. Pomocí experimentálních technik přítomných v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů je detailně prozkoumáno magnetické chování této fáze a potvrzena čistota připravených nanočástic.

V hlavní části této práce se věnuju popisu mössbauerovských spekter naměřených při různých teplotách a při různých hodnotách vnějšího magnetického pole. Je zde také navržen základní magnetický stav této fáze a pomocí elektrochemických měření navržena možná budoucí aplikace. V další části jsou nanočástice β -Fe₂O₃ vystaveny teplotním transformacím v různých okolních atmosférách a výsledné produkty jsou charakterizovány pomocí rentgenové práškové difrakce a ⁵⁷Fe Mössbauerovy spektroskopie.

V závěrečné části se věnuju charakterizaci a využití vzácného Haagova karbidu vznikajícího transformacemi nanočástic β -Fe₂O₃ v atmosféře oxidu uhelnatého.

Abstract

The thesis is focused on the complex physicochemical characterization of the rare phase, β -Fe₂O₃. Using the experimental equipment from Regional center of advanced technologies and materials we were able to explore the magnetic behavior as well as the purity of prepared nanoparticles.

The main part of the thesis is devoted to description of ⁵⁷Fe Mössbauer spectra measured at various temperatures and/or in the presence of the external magnetic fields. Based on the ⁵⁷Fe Mössbauer spectra we have also suggested the ground magnetic state and using the electrochemical measurements, we have proposed the possible future applications. In the next part of the thesis we explored the thermal transformations of β -Fe₂O₃ nanoparticles in various ambient atmospheres and subsequently, characterized the resulting products by X-ray powder diffraction and by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy.

In the final section we characterized very rare phase of Haag carbide, which was prepared by solid state thermal transformation of β -Fe₂O₃ nanoparticles in the presence of carbon monoxide.

Obsah

1. Úvod	5
2. Komplexní fyzikálně-chemická charakterizace fáze β -Fe ₂ O ₃	6
3. Transformace fáze β -Fe ₂ O ₃	16
4. Transformace fáze β -Fe ₂ O ₃ v CO atmosféře	20
5. Závěr	25
Seznam publikační činnosti	27

1. Úvod

Cílem této disertační práce je představit a popsat vybraná témata, kterým se autor této práce během doktorského studia věnoval. Předlohou práce jsou odborné články publikované v impaktovaných a recenzovaných časopisech, na kterých se autor práce velmi významně podílel. Práce je celkově zaměřena především na komplexní fyzikálně-chemickou charakterizaci nanočástic β -Fe₂O₃.

Úvodní část je zaměřena na představení všech fází oxidu železitého a jejich využití. Stěžejními technikami, kterým se autor během svého studia věnoval, byly zejména magnetizační měření a ⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopie a z tohoto důvodu je největší pozornost věnována především interpretaci dat těchto experimentálních technik.

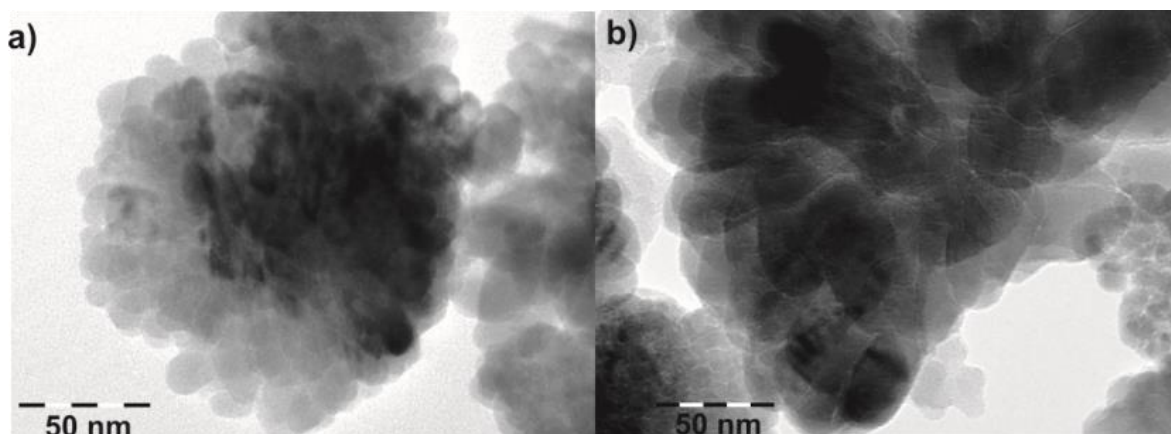
Hlavní část je zaměřena na charakterizaci fáze β -Fe₂O₃ pomocí řady experimentálních technik dostupných v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů. Je prokázána čistota připravených nanočástic, prozkoumán magnetický stav pomocí měření teplotní závislosti magnetizace a teplotního vývoje mössbauerovských spekter a také navržen základní magnetický stav tohoto polymorfu Fe₂O₃. V neposlední řadě užitím cyklické voltametrie je také naměřena velikost pásové mezery a navržena možná budoucí aplikace.

V další části jsou nanočástice β -Fe₂O₃ vystaveny teplotním transformacím v různých okolních atmosférách a jednotlivé fázové přechody jsou *in-situ* monitorovány pomocí XRD měření. Nejvíce zajímavou se poté jeví transformace v atmosféře oxidu uhelnatého, kdy výsledným produktem je vzácná forma Haagova karbidu. Tato vzácná fáze je následně testovaná jako senzor při využití detekce antibiotika metronidazolu.

Předkládaná disertační práce tedy shrnuje autorovy publikované výsledky se zaměřením na vzácnou fázi β -Fe₂O₃ a také představuje syntézu a využití vzácné formy Haagova karbidu, která bude v nejbližších týdnech odeslána do redakce světového periodika.

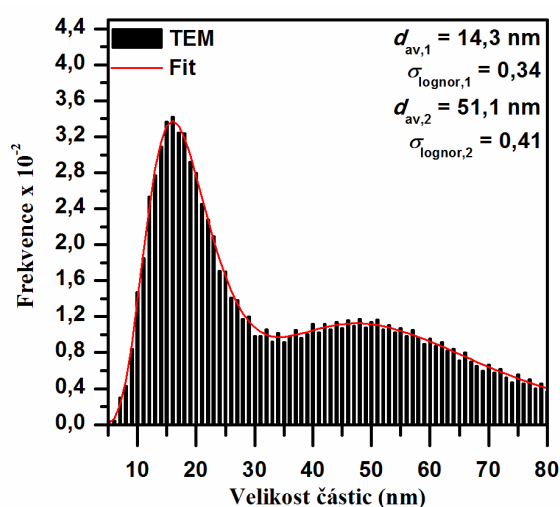
2. Komplexní fyzikálně-chemická charakterizace fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

- Ze snímků z transmisní elektronové mikroskopie (obrázek 1a, b) lze vidět zastoupení dvou velikostních frakcí souboru nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$



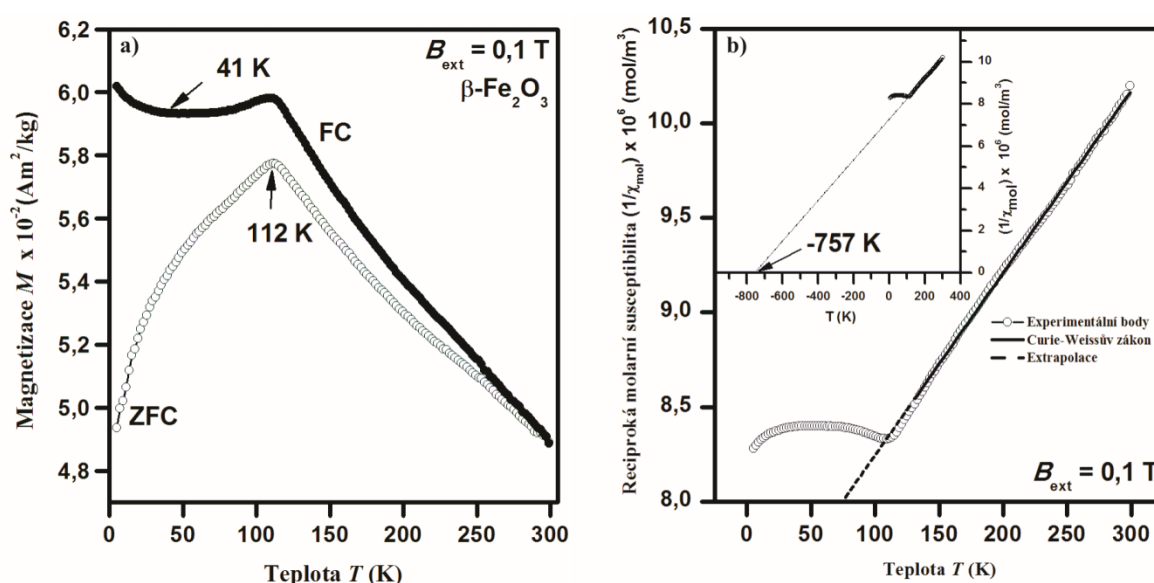
Obrázek 1 Snímky z transmisní elektronové mikroskopie znázorňující frakci menších a) a větších b) nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

- Zkonstruovaný histogram četnosti výskytu dvou frakcí nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je zobrazen na obrázku 2. Distribuce velikosti částic se ve studovaném systému řídí podle logaritmicko-normálního rozdělení (log-normálního) s průměrnou velikostí nanočástic 14,3 nm a 51,1 nm pro dvě velikostní frakce. Log-normální standardní odchylka měření je 0,34 a 0,41 pro obě velikostní frakce.



Obrázek 2 Histogram četnosti výskytu dvou velikostních frakcí nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

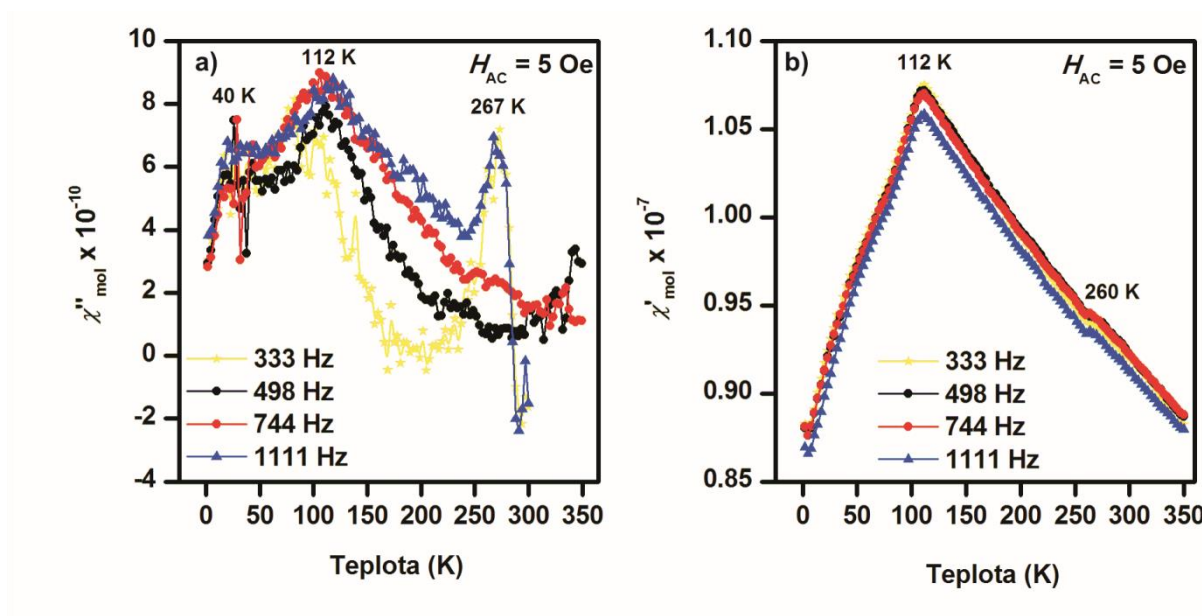
- Teplotní závislost magnetizace při indukci vnějšího magnetického pole 0,1 T je zobrazena na obrázku 3a, kde pozorujeme tři nejzásadnější projevy. Maximum okolo teploty ~ 112 K odpovídá Néelově teplotě (T_N), rozestup FC („field-cooled“) křivky v paramagnetické oblasti kolem teploty ~ 250 K s křivkou ZFC („zero-field-cooled“) patrně souvisí se strukturním přeuspořádáním systému $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a nárůst hodnot magnetizace s teplotou u FC křivky kolem teploty ~ 41 K může souviset s přítomností spinového přeuspořádání indukovaného vnějším magnetickým polem. Na obrázku 3b vidíme proložení FC křivky v paramagnetické oblasti Curie-Weissovým zákonem a extrapolací určenou Weissovu teplotu (θ_{Weiss}) a Curieho konstantu (C).



Obrázek 3 a) ZFC-FC magnetizační měření při indukci vnějšího magnetického pole 0,1 T; b) teplotní závislost reciproké molární susceptibilitě a extrapolace Curie-Weissova zákona

- Pro potvrzení, či vyvrácení našich úvah byla také naměřena data střídavé susceptibility, jakožto metody velmi citlivé na dynamické jevy v látkách. Data imaginární složky střídavé susceptibility, naměřené při intenzitě vnějšího pole 0 Oe (obrázek 4a), naznačují opět přítomnost tří maxim nacházejících se při teplotách ~ 40 K, 112 K a 267 K. Maximum kolem teploty ~ 267 K, které se zobrazuje pouze při využití frekvencí 333 Hz a 1111 Hz může značit změnu ve struktuře fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, nebo může reflektovat Morinovu teplotu přechodu u hematitu, který může

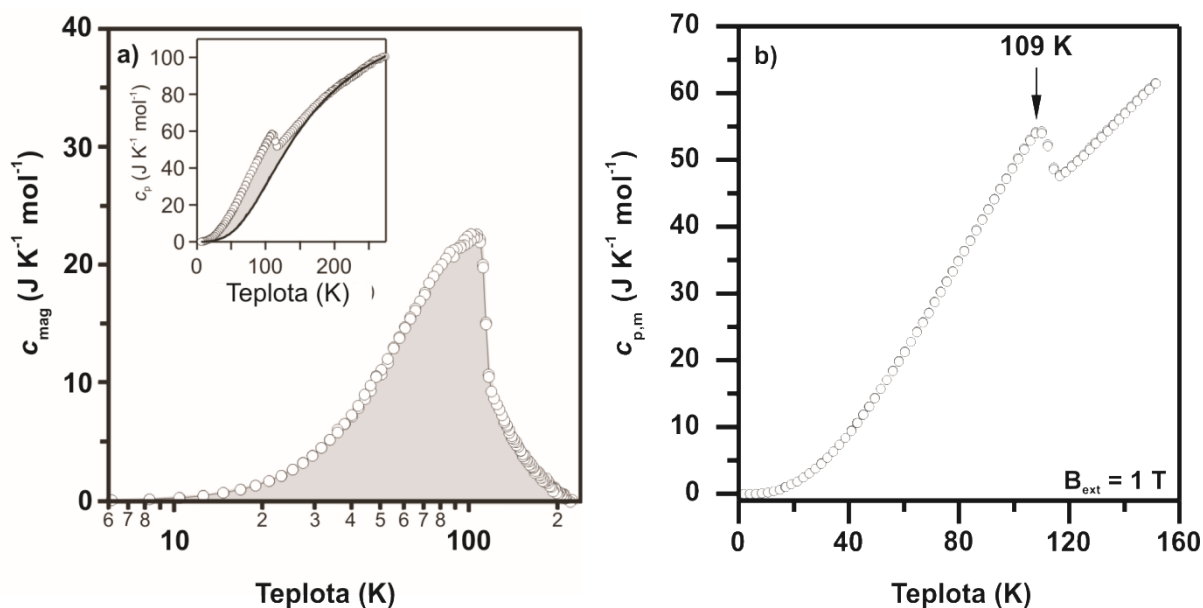
být přítomen jako nečistota, vyskytující se pod detekčními limity XRD a ^{57}Fe Mössbauerovy spektroskopie. Všechny použité frekvence rostou s klesající teplotou až do ~ 112 K, která jak víme z předešlých měření, značí Néelovu teplotu přechodu do antiferomagnetického stavu. Změna trendu vyskytující se pro všechny frekvence kolem teploty ~ 40 K může souviset s jevem spinového přeuspořádání a naznačovat, že se fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nechová jako kolineární antiferomagnetický materiál. Data reálné složky střídavé susceptibility (obrázek 4b) nám také nepřímo potvrzují spinovou reorientaci v okolí teploty ~ 40 K, jelikož si musíme uvědomit, že intenzita vnějšího pole H_{DC} byla nulová, kdežto při klasickém DC měření je změna trendu indukována vnějším magnetickým polem 0,1 T.



Obrázek 4 Imaginární a) a reálná b) složka střídavé susceptibility nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při nulovém vnějším magnetickém poli

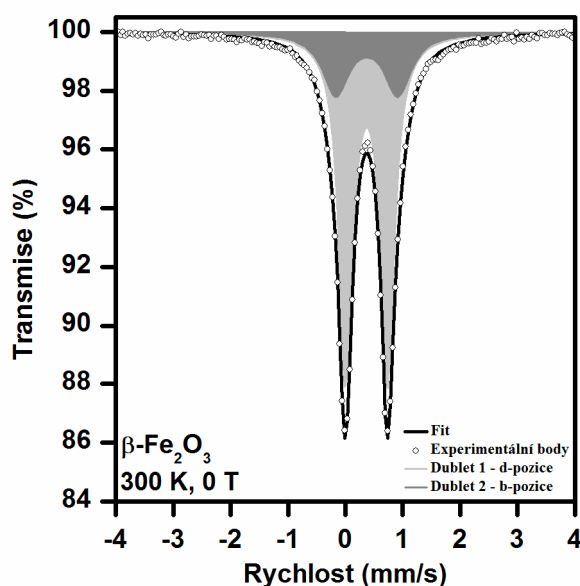
- Magnetická data byla také doplněna informacemi o entropii a entalpii magnetického přechodu pomocí měření tepelné kapacity (obrázek 5a, b). Jak vidíme, tak s poklesem teploty dochází k poklesu tepelné kapacity se zřetelným píkem okolo teploty ~ 112 K, znázorňující Néelovu teplotu přechodu. Potvrzení, že se jedná o přechod do antiferomagnetického stavu, lze provést měřením tepelné kapacity ve vnějším magnetickém poli (obrázek 5b), kdy přítomnost vnějšího magnetického pole nijak neovlivňuje křivku tepelné kapacity a kopíruje hodnoty

naměřené bez aplikace vnějšího magnetického pole. Je také důležité podotknout, že při vykreslení závislosti příspěvku magnetického uspořádání (C_{mag}) na teplotě (v logaritmické škále, obrázek 5a) nevidíme ostrý přechod při teplotě ~ 110 K, ale pozvolný nárůst začínající při teplotě nad 200 K, který může naznačovat počátek strukturního přechodu kolem teploty ~ 250 K diskutovaného u výsledků z magnetických měření.



Obrázek 5 Tepelná kapacita fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ měřená při a) nulovém vnějším magnetickém poli, b) při intenzitě vnějšího magnetického pole 1 T

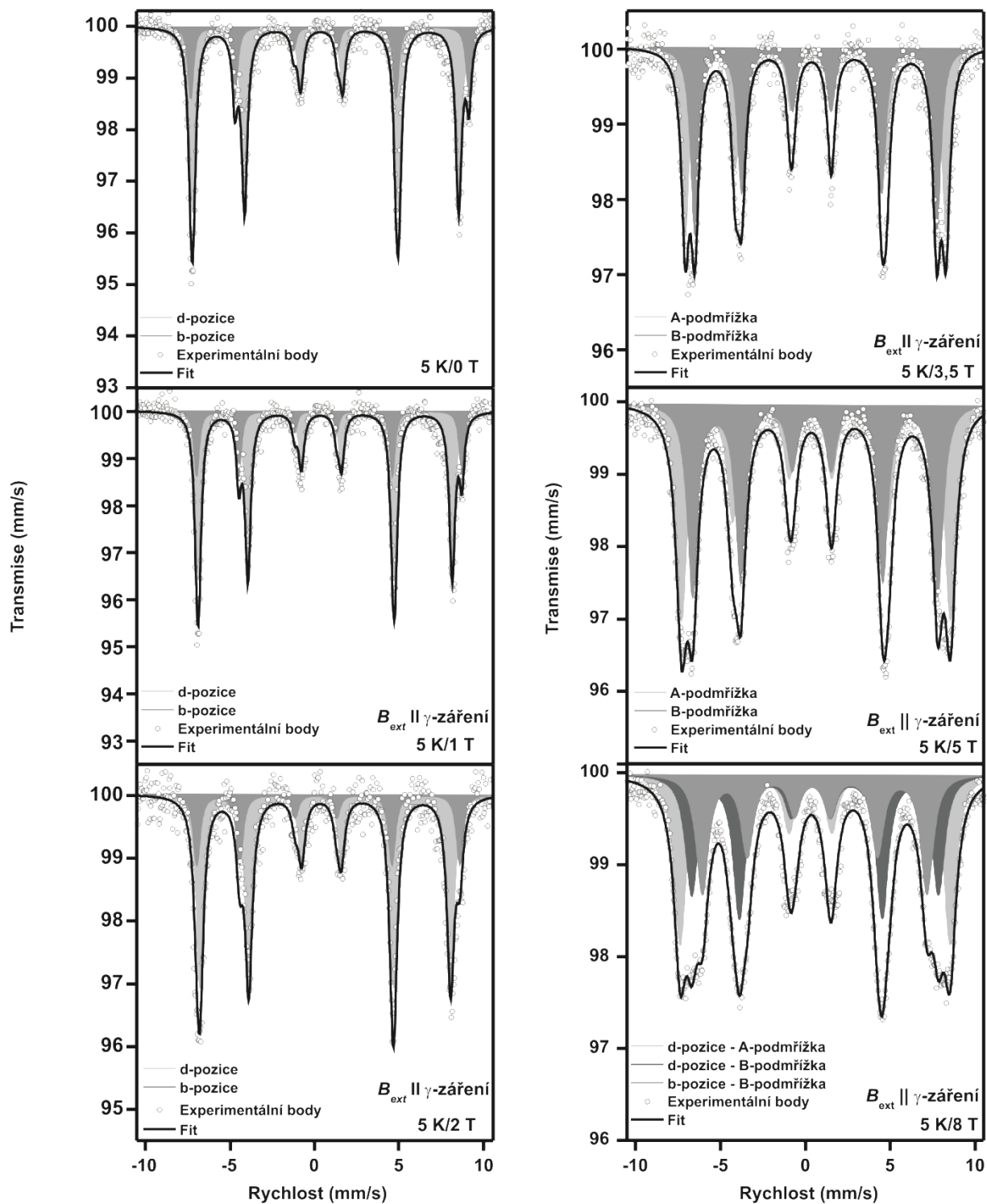
- Mössbauerovské spektrum při teplotě 300 K (obrázek 6), posloužilo k potvrzení faktu, že se jedná o čistou fázi $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, bez příměsí, či nečistoty ve formě jiného polymorfu Fe_2O_3 . Mössbauerovské spektrum je složeno ze dvou dubletových spektrálních komponent s mössbauerovskými hyperjemnými parametry uvedenými v Tabulce 1. Přítomnost dvou dubletů ve spektru reflektuje krystalografickou strukturu se dvěma kationtovými pozicemi obsazenými iontem Fe^{3+} ve vysokospinovém stavu $S = 5/2$. Poměr ploch jednotlivých spektrálních komponent je roven $b : d = 1 : 3$, což odpovídá obsazení jednotlivých pozic v základní buňce fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Větší hodnoty parametru ΔE_Q značí větší míru distorze okolí pro b -pozice než v případě d -pozice. Tato data tedy perfektně potvrzují, že se jedná o zcela čistou fázi $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Obrázek 6 Mössbauerovské spektrum fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ měřené při teplotě 300 K

- Abychom detailněji prozkoumali magnetické chování fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, naměřili jsme také mössbauerovská spektra při nízké teplotě (5 K) a v přítomnosti vnějších magnetických polí (0 – 8 T) v uspořádání paralelní geometrie měření (obrázek 7) s mössbauerovskými hyperjemnými parametry uvedenými v Tabulce 1. V mössbauerovském spektru naměřeném při teplotě 5 K a bez přítomnosti vnějšího magnetického pole rozeznáváme dva sextety reflektující krystalografické uspořádání fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ stejně jako při teplotě 300 K. Stejný fit lze použít také na spektra zaznamenaná při aplikaci vnějšího magnetického pole 1 a 2 T. Ke kompletní změně spektrálního profilu však dojde při zvýšení hodnot vnějšího magnetického pole nad 3,5 T. Stále sice rozlišujeme dva sextety, ale s poměrem spektrálních komponent téměř 1 : 1. Kromě změny poměru spektrálních komponent také vidíme změnu v parametru kvadrupólového štěpení. To naznačuje, že nad intenzitou vnějšího magnetického pole 3,5 T patří obě dvě spektrální komponenty dvěma magnetickým podmřížkám (označeny jako A-podmřížka a B-podmřížka), které se vyvinuly po tzv. „spin-flop“ překlapaní. Můžeme tudíž říct, že pro fázi $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se jev spinového překlapaní indukovaný vnějším magnetickým polem nachází někde v intervalu mezi 2 až 3,5 T. Tento jev je typický pro antiiferomagnetické materiály a projevuje se zejména změnou intenzit spektrálních

čar. Jinými slovy můžeme říct, že *b* a *d* pozice již nereprezentují jednotlivé magnetické podmřížky, ale A-podmřížka je tvořena 2/3 atomů Fe^{3+} nacházejících se na *d*-pozicích, zatímco B-podmřížka je složena ze všech kationtů Fe^{3+} v *b*-pozicích a 1/3 v *d*-pozicích.



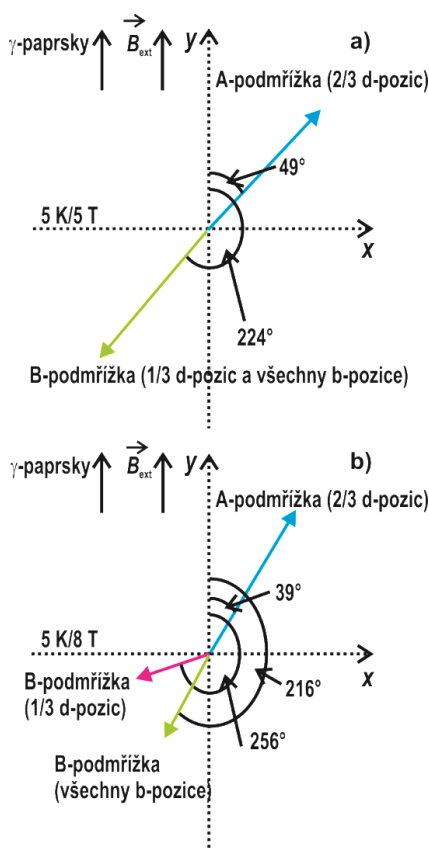
Obrázek 7 Mössbauerovská spektra fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s různou intenzitou vnějšího magnetického pole

Tabulka 2. Hodnoty hyperjenných parametrů fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ odvozené z mössbauerovských spekter naměřených bez přítomnosti vnějšího magnetického a za přítomnosti vnějšího magnetického pole. T je teplota měření, B_{ext} je vnější magnetické pole, δ je izomerní posun, ΔE_Q je kvadrupólové štěpení, B_{hf} je hyperjenné magnetické pole, B_{eff} je efektivní magnetické pole (B_{eff} je dáno vektorovým součtem vnějšího magnetického pole B_{ext} a hyperjenného magnetického pole B_{hf}), a RA je relativní spektrální plocha pro každou komponentu

T	B_{ext}	Komponenta	δ	ΔE_Q	B_{hf}	B_{eff}	RA	Označení
			$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	± 1	
(K)	(T)		(mm/s)	(mm/s)	(T)	(T)	(%)	
300	0	Dublet 1	0,37	0,68	-	-	75	d-pozice
		Dublet 2	0,37	1,07	-	-	25	b-pozice
5	0	Sextet 1	0,50	0,25	48,7	-	75	d-pozice
		Sextet 2	0,47	0,84	50,9	-	25	b-pozice
	1	Sextet 1	0,52	0,25	-	48,7	75	d-pozice
		Sextet 2	0,46	0,84	-	50,9	25	b-pozice
	2	Sextet 1	0,52	0,24	-	48,1	75	d-pozice
		Sextet 2	0,44	0,77	-	50,5	25	b-pozice
	3,5	Sextet 1	0,48	0,29	-	50,0	48	A-podmřížka
		Sextet 2	0,51	0,25	-	46,4	52	B-podmřížka
	5	Sextet 1	0,47	0,32	-	59,2	50	A-podmřížka
		Sextet 2	0,48	0,20	-	44,8	50	B-podmřížka
	8	Sextet 1	0,47	0,27	-	49,4	45	A-podmřížka
		Sextet 2	0,49	0,25	-	44,9	27	B-podmřížka
		Sextet 3	0,48	0,13	-	41,1	28	B-podmřížka

- Detailnější upřesnění, které kationtové pozice Fe^{3+} patří jednotlivým magnetickým podmřížkám, zaznamenali jsme mössbauerovská spektra při intenzitách vnějšího magnetického pole 5 a 8 T. Ze spektra naměřeného při 5 K a 5 T jsme odvodili jednoduchý matematický model umožňující výpočet výsledného magnetického momentu jednotlivých kationtových pozic (obrázek 8a). Z vektorového diagramu jsme schopni určit hodnotu Bohrova magnetonu (μ_B), která vyšla $\sim 0,0033 \mu_B$, což naznačuje, že se fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nechová jako ideální antiiferomagnetický materiál, jelikož orientace obou magnetických podmřížek není rovna 180° a také nedochází k plnému vykompenzování magnetického momentu na obou magnetických

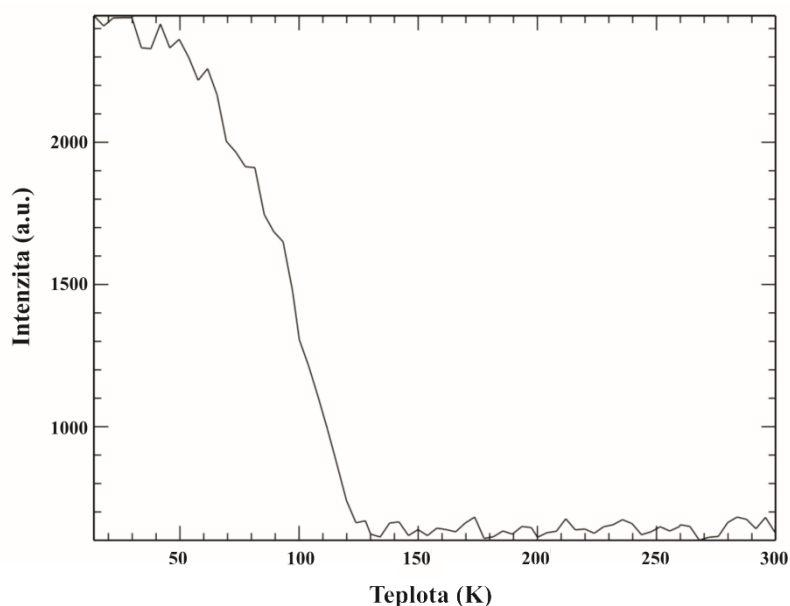
podmřížkách. Jestliže aplikujeme ještě větší vnější magnetické pole (8 T), dojde k rozvázání magnetických interakcí d a b -pozic na magnetické B-podmřížce. V mössbauerovském spektru poté rozlišujeme tři sextety odpovídající $1/3$ d -pozic, všem b -pozicím a zbytku $2/3$ d -pozic. Toto je další důkaz nekolinearity magnetických podmřížek a potvrzení, že se fáze β -Fe₂O₃ chová jako skloněný antiferomagnetický materiál.



Obrázek 8 Vektorový diagram demonstrující orientaci magnetického momentu atomů Fe jednotlivých krystalografických pozic fáze β -Fe₂O₃ odvozených z mössbauerovských spekter při a) 5 K/5 T a b) 5 K/8 T

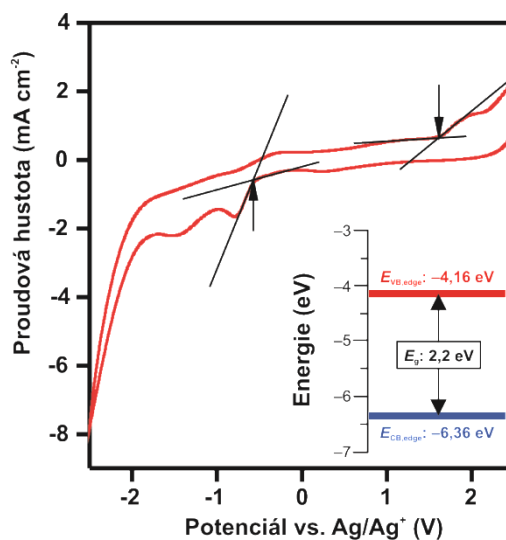
- Na obrázku 9 je znázorněn teplotní vývoj magnetických reflexí naměřený v intervalu teplot 5–300 K využitím synchrotronu při měření neutronové práškové difrakce. Z teplotního vývoje je patrné, že nepozorujeme žádné magnetické reflexe až po teplotu ~ 110 K, která je Néelovou teplotou přechodu do antiferomagnetického stavu. Pod touto teplotou vidíme rapidní nárůst magnetických reflexí, značící počátek magnetického uspořádání. Zároveň nám tento difrakční záznam vylučuje přítomnost hematitu, jelikož tato fáze vykazuje typ magnetického uspořádání i při pokojové teplotě. Tato data tedy naznačují, že

maximum pozorované v magnetických datech kolem teploty ~ 260 K může souviset se strukturním přechodem, a ne s přítomností hematitu v nanočásticovém souboru $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Hlubší analýza dat neutronové práškové difrakce bude publikována v následujících měsících s cílem především identifikovat jednotlivé krystalografické pozice *b* a *d* a potvrdit či vyloučit vznik magnetických podmřížek a následně také jev spinové reorientace.



Obrázek 9 Teplotní vývoj magnetických reflexí nanočásticového systému $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ měřený v teplotním intervalu 5–300 K

- Pro navržení možných budoucích aplikací tohoto vzácného polymorfu Fe_2O_3 jsme využitím cyklické voltametrie určili hodnoty valenčního a vodivostního pásu, z něhož lze potom určit velikost tzv. „bandgapu“. Výsledný voltamogram naměřený pro fázi $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při pokojové teplotě je znázorněn na obrázku 10. Velikost „bandgapu“ (E_g) po extrapolaci a dosazením do příslušných rovnic nabývá hodnoty 2,2 eV.

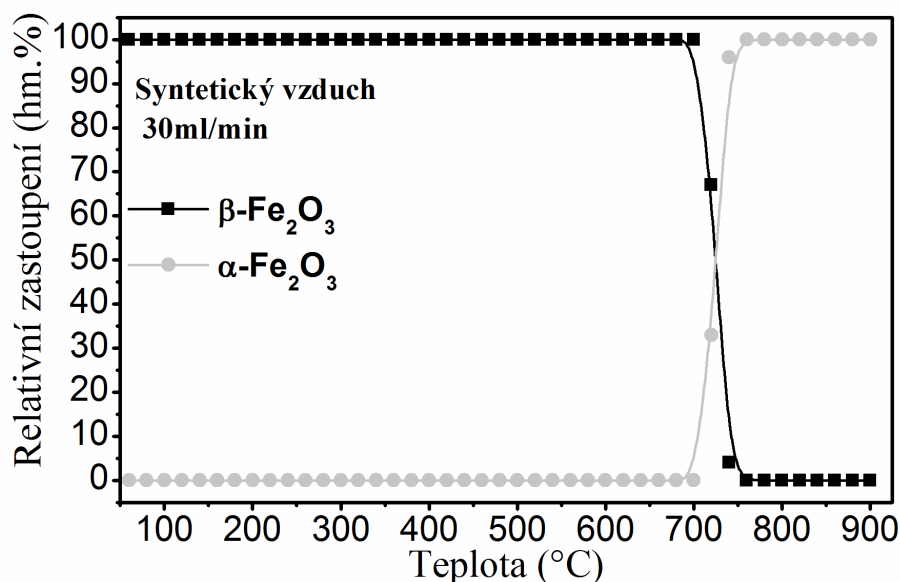


Obrázek 10 Cyklický voltamogram uhlíkové elektrody modifikované pomocí nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

- Pomocí řady experimentálních technik jsme tedy prokázali čistotu námi připravených nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Následně jsme na základě mössbauerovských dat navrhli základní magnetický stav tohoto polymorfu. Elektrochemická měření nám ukázala velmi zajímavé hodnoty „bandgapu“ a nastínily tak možný směr, kterým bychom se v případě praktického využití v reálných aplikacích mohli ubírat. V dalších kapitolách bych se rád zaměřil na teplotní transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v různých okolních atmosférách.

3. Transformace fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

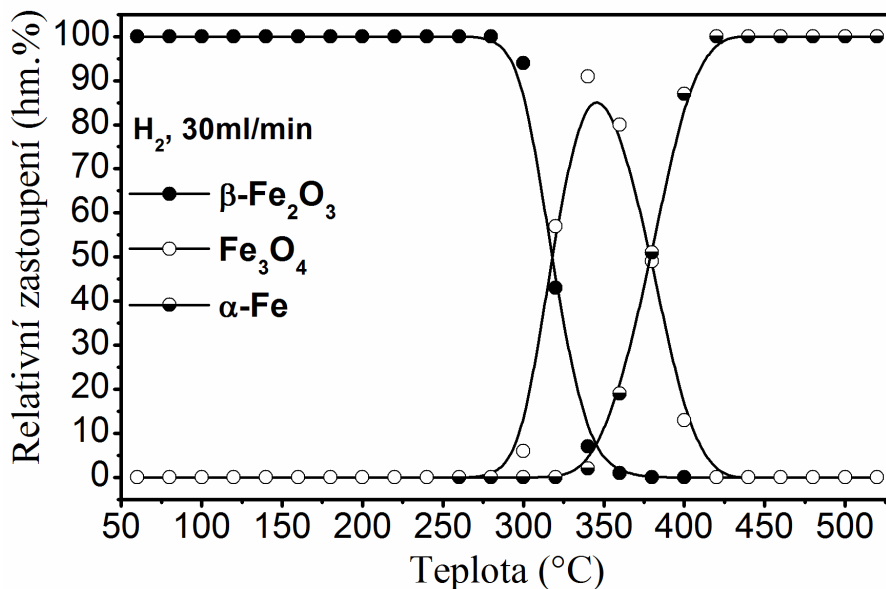
- Nanočástice $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ byly nejprve vystaveny okolní atmosféře syntetického vzduchu, abychom potvrdili předem pozorovaný přímý transformační mechanismus na fázi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a vyloučili tak přítomnost jiné fáze, popřípadě vliv morfologie na tento proces. Z *in situ* XRD průběhu této transformace (obrázek 11) vidíme, že transformace probíhá v intervalu teplot ~ 700 až 750 °C. Zvýšená teplota přechodu na fázi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o téměř 100 °C může být způsobena přítomností dvojí velikostní frakce nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Obrázek 11 Teplotní závislost relativního zastoupení jednotlivých fází během teplotní transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v oxidační atmosféře syntetického vzduchu

- In situ* průběh měřený pomocí XRD v redukční atmosféře je zobrazen na obrázku 12, a jak lze vidět, tak úplná transformace na $\alpha\text{-Fe}$ nastává mírně nad teplotou ~ 400 °C s meziproduktem vznikajícím nad teplotou ~ 300 °C ve formě fáze Fe_3O_4 . Při této transformaci se uplatňuje redukční mechanismus, kdy postupným snižováním valenčního stavu v důsledku přítomnosti redukčního plynu se nakonec dostáváme až na nulamocný stav Fe. Z hlediska praktického využití je tedy možné buď připravit nanočástice nulamocného železa (nZVI), popřípadě úpravou podmínek

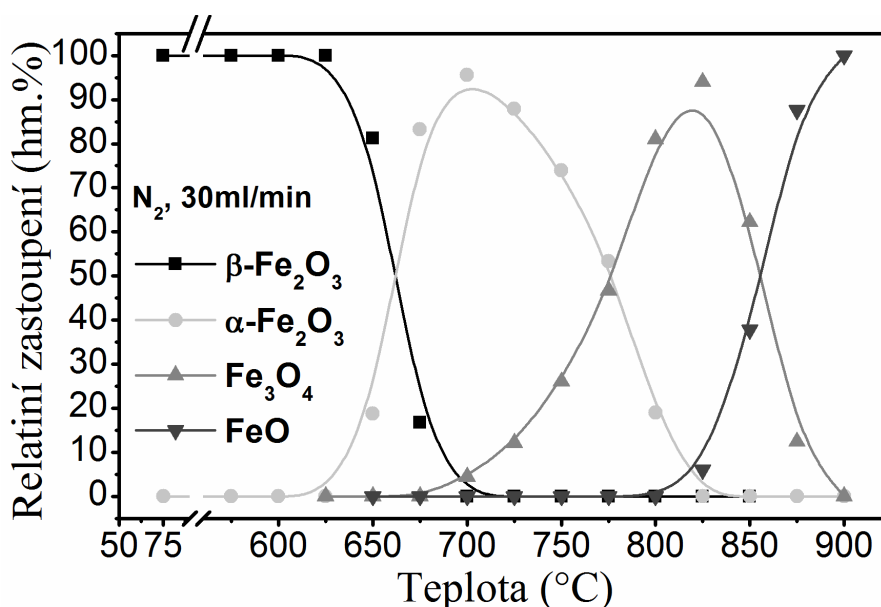
syntetizovat čistou fázi Fe_3O_4 (například redukce při teplotě $\sim 300^\circ\text{C}$ a prodloužení doby žhání).



Obrázek 12 Teplotní závislost relativního zastoupení jednotlivých fází během teplotní transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v redukční vodíkové atmosféře

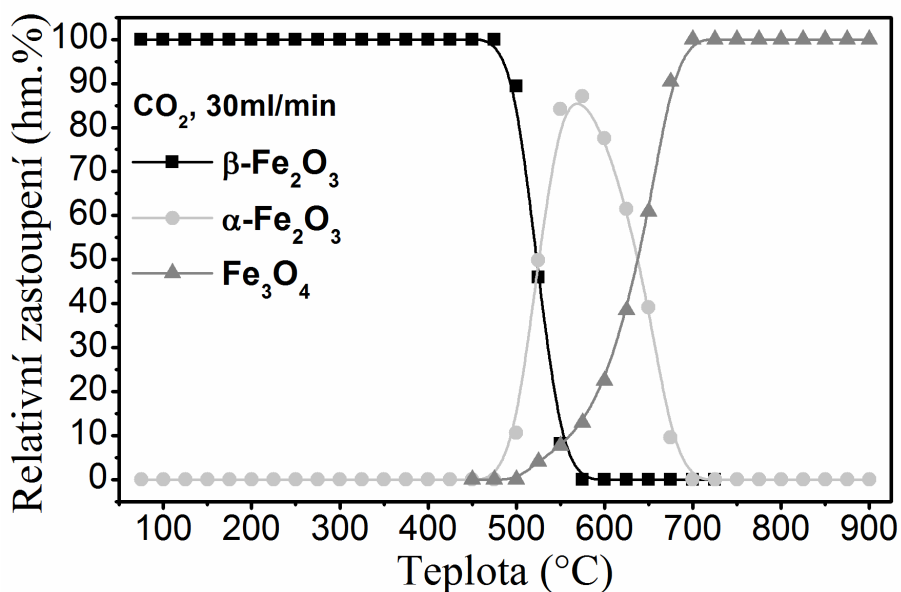
- Transformace nanočástic polymorfu $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v dusíkové atmosféře probíhá komplikovaněji, se vznikem více meziproduktů, než tomu bylo v předešlých dvou případech. *In situ* experiment v XRD komůrce (obrázek 13) nám ukazuje, že konečným produktem při nejvýše dosažitelné teplotě komůrky je FeO (wüstit), který se na difrakčních záznamech začíná projevovat kolem teploty $\sim 825^\circ\text{C}$. Lze také říci, že při transformaci v inertní atmosféře dochází ke třem strukturním změnám fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. První změna je ryze krystalografického charakteru, kdy dodaná energie podněcuje rekrytalizaci kubické krystalové struktury $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na rhomboedrální krystalovou strukturu fáze $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Děje se tak kolem teploty v intervalu ~ 625 až 700°C . Druhá změna krystalové struktury zpět na kubickou mříž nastává nad teplotou $\sim 700^\circ\text{C}$, kdy je tato přeměna doprovázena změnou valenčního stavu. Dochází k částečné redukci železa ve stavu $3+$ na železo ve stavu $2+$, výsledný produkt tak obsahuje oba valenční stavy současně, a jedná se o magnetit. K poslední změně dochází kolem teploty $\sim 825^\circ\text{C}$, kdy pozorujeme vznik fáze FeO . Tyto výsledky naznačují, že inertní dusíková atmosféra ve spojení s vysokými

teplotami se chová jako mírně redukční prostředí. Tento děj je pravděpodobně důsledkem zvýšené difuze iontů kyslíku ve struktuře studovaných materiálů inicializovaných dodáním tepelné energie, popřípadě snahou o vyrovnaní parciálních tlaků v čistě dusíkaté atmosféře uvolněním kyslíku ze struktury.



Obrázek 13 Teplotní závislost relativního zastoupení jednotlivých fází během teplotní transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v inertní dusíkové atmosféře

- Abychom porovnali děje, které jsme pozorovali v inertním prostředí dusíku, rozhodli jsme se podrobit nanočástice $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ také teplotním transformacím v okolním prostředí oxidu uhličitého, který je považován za inertní plyn pro oxid železitý. Obecně můžeme říct, že transformační proces probíhá obdobně jako v případě dusíkové atmosféry, avšak s tím rozdílem, že výsledným produktem je fáze Fe_3O_4 , zatímco v případě N_2 atmosféry to byla fáze FeO . Jak lze vidět na obrázku 14, stejně jako v předchozím případě dochází k rekrytalizaci prekursoru na fázi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v intervalu teplot ~ 475 až 575 °C. Dalším krokem je transformace na kubickou spinelovou strukturu Fe_3O_4 , která je rovněž doprovázena změnou valenčního stavu, končící na teplotě ~ 700 °C. Žádné další strukturní ani valenční změny nejsou pozorovány až po nejvyšší dosažitelnou teplotu ~ 900 °C. Lze tudíž říct, že přítomnost oxidu uhličitého poskytuje mírně redukční prostředí, avšak s pomalejším procesem redukce než tomu bylo v případě inertní dusíkové atmosféry.

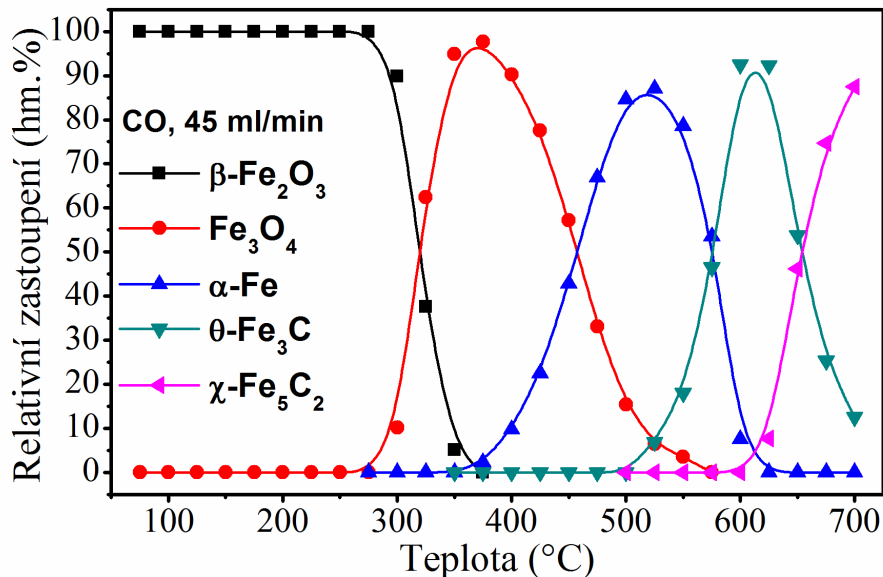


Obrázek 14 Teplotní závislost relativního zastoupení jednotlivých fází během teplotní transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v atmosféře oxidu uhličitého

- Závěrem lze říct, že výše popsané teplotní transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prokázaly polymorfismus oxidů železa, kdy jednoduše dodáním energie ve formě tepla a přítomnosti různé reakční směsi lze připravit nespočet výsledných produktů, lišících se krystalovou strukturou, či stechiometrií. Velice zajímavou se jeví zejména transformace v inertních atmosférách, kdy lze připravit teplotně nestabilní sloučeninu FeO. Dále jsme prokázali jak komplexní technikou je ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie, kdy pomocí této techniky můžeme perfektně rozlišit mezi jednotlivými, železo obsahujícími fázemi. Do budoucna by bylo příhodné se zaměřit na studium teplotních transformací nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v pórech křemíkové matrice, která bude jistě ovlivňovat výše zmíněné transformace a může vést k nalezení nových fází. V neposlední řadě, což bude zmíněno v další kapitole, jsme pomocí těchto transformací našli nový, efektivní a cenově příhodný způsob přípravy velmi vzácného Haagova karbidu ($\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$).

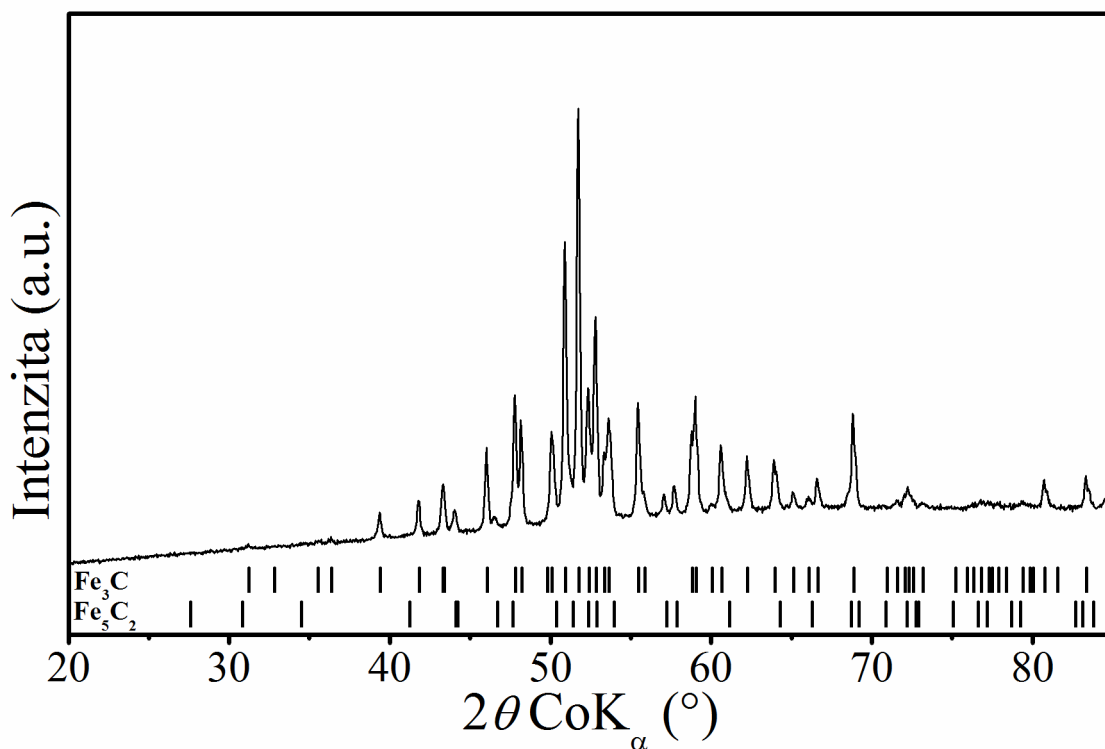
4. Transformace fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v CO atmosféře

- Transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v CO atmosféře je kombinací redukce s postupným navazováním uhlíku do sloučeniny, tzv. nauhličením. Jak lze vidět z in situ XRD měření (obrázek 15), konečným produktem při teplotě $\sim 800^\circ\text{C}$ je karbid železa ($\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, cementit), na který jsme se dostali přechodem přes určité meziprodukty, jako je Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}$ a $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ (Haagův karbid). Obvykle vzniká nejprve metastabilní vzácná forma Haagova karbidu, která po čase přechází na stabilní cementit. Tahle transformace je vidět nad teplotou $\sim 600^\circ\text{C}$. Ovšem pozorování stabilní fáze cementitu, ze kterého následným zvýšením teploty vzniká metastabilní forma Haagova karbidu, je neobvyklým jevem. Důvodem pro tuto transformaci může být povaha startovacího materiálu, fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, který, jak je známo, může díky malé hodnotě povrchové a Gibbsovy energie existovat pouze v nanosvětě. Dalším důvodem tohoto neobvyklého transformačního mechanismu může být také přítomnost dvou velikostních frakcí nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



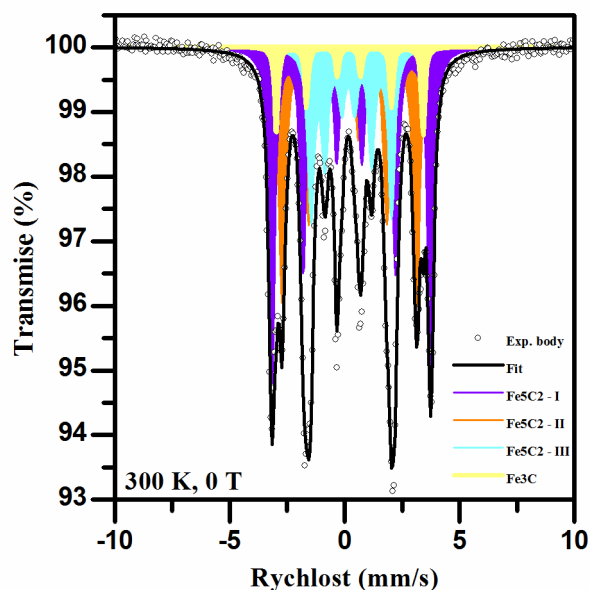
Obrázek 15 Teplotní závislost relativního zastoupení jednotlivých fází během teplotní transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v atmosféře oxidu uhelnatého

- Čistota připravených nanočástic Haagova karbidu byla monitorována pomocí XRD záznamu a pomocí ^{57}Fe Mössbauerovy spektroskopie. Jak lze vidět z difrakčního záznamu (obrázek 16), většina difrakcí odpovídá jednoznačně přítomnosti $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, ovšem důležité je podotknout, že pozorujeme také přítomnosti stabilnějšího karbidu $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$.



Obrázek 16 XRD záznam nanočástic $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$

- Mössbauerovské spektrum na obrázku 17 je fitováno čtyřmi sextety, kdy tři z nich odpovídají třem neekvivalentním kationtovým pozicím v krystalové struktuře Haagova karbidu a čtvrtá spektrální komponenta patří cementitu. Mössbauerovské hyperjemné parametry všech komponent jsou uvedeny v Tabulce 2. Rozlišení tří sextetů je zřetelné na základě hyperjemného magnetického pole a rozdílných hodnot kvadrupólového štěpení. Přítomnost čtvrtého sextetu, značící příměs ve formě cementitu ($\theta\text{-Fe}_3\text{C}$), je pravděpodobně způsobena transformací některých nanočástic na tento stabilnější produkt. I tak se ale jedná o velmi čistý materiál, kde Haagův karbid zaujímá téměř 95% podílu.



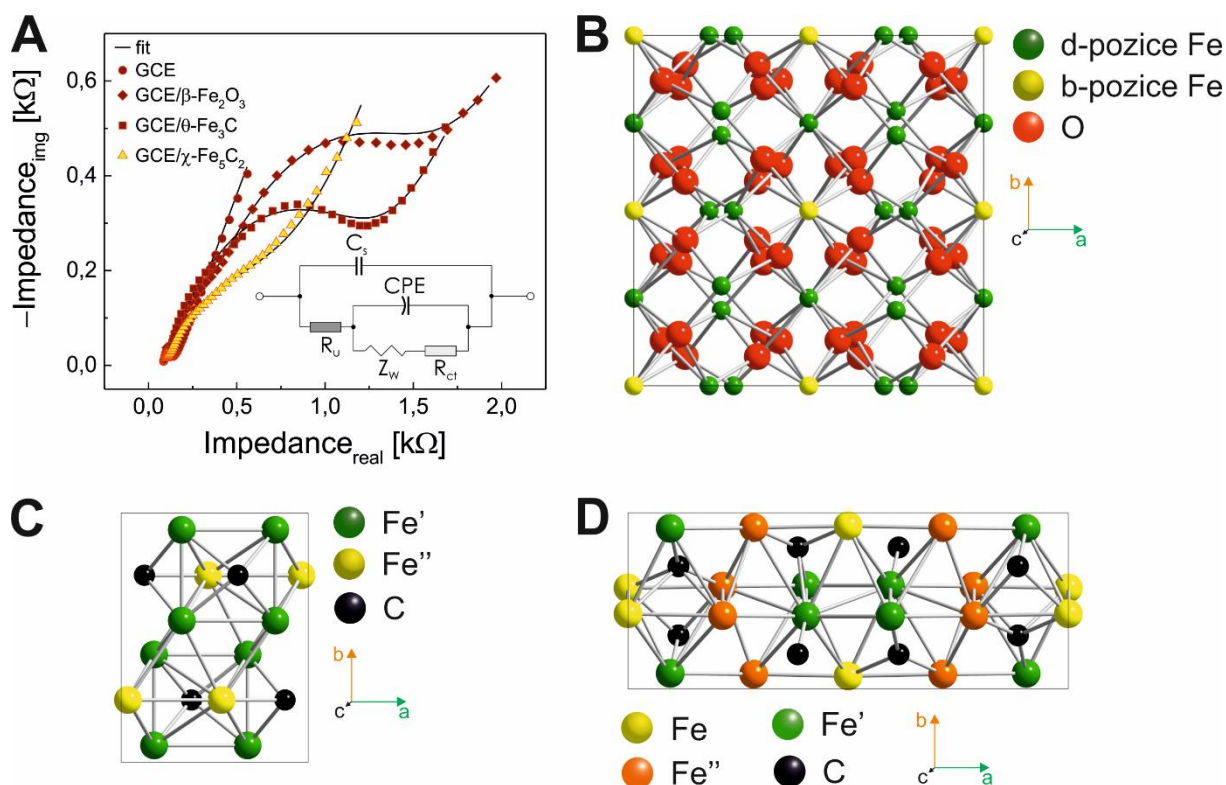
Obrázek 17 ^{57}Fe Mössbauerovské spektrum nanočástic $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ naměřené při pokojové teplotě

Tabulka 2. Hodnoty hyperjemných parametrů odvozených z Mössbauerovského spektra Haagova karbidu, kde T je teplota měření, δ je izomerní posun, ΔE_Q je kvadrupólové štěpení, B_{hf} je hyperjemné magnetické pole a RA relativní spektrální plocha pro každou komponentu

T (K)	Komponenta	δ $\pm 0,01$ (mm/s)	ΔE_Q $\pm 0,01$ (mm/s)	B_{hf} $\pm 0,3$ (T)	RA ± 1 (%)	Označení
300	Sextet 1	0,24	0,09	21,5	39	$\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ - I
	Sextet 2	0,17	0,06	18,2	33	$\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ - II
	Sextet 3	0,22	0,13	10,9	22	$\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ - III
	Sextet 4	0,20	0,03	19,9	6	$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$

- Abychom ověřili využitelnost připravených nanočástic Haagova karbidu v reálných aplikacích, podrobili jsme je nejprve měřením elektrochemickou impedanční spektroskopií k zjištění jejich vodivostních vlastností. Na obrázku 18 lze vidět Nyquistův graf čisté GC elektrody (glassy carbon, tzn. vyrobené ze skelného uhlíku) a GC elektrody modifikované pomocí různých materiálů ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ a $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$). Z Nyquistova grafu, určením průměru půlkruhu, jsme schopni popsat kinetiku transferu elektronu k povrchu elektrody. Jinými slovy určujeme odpor,

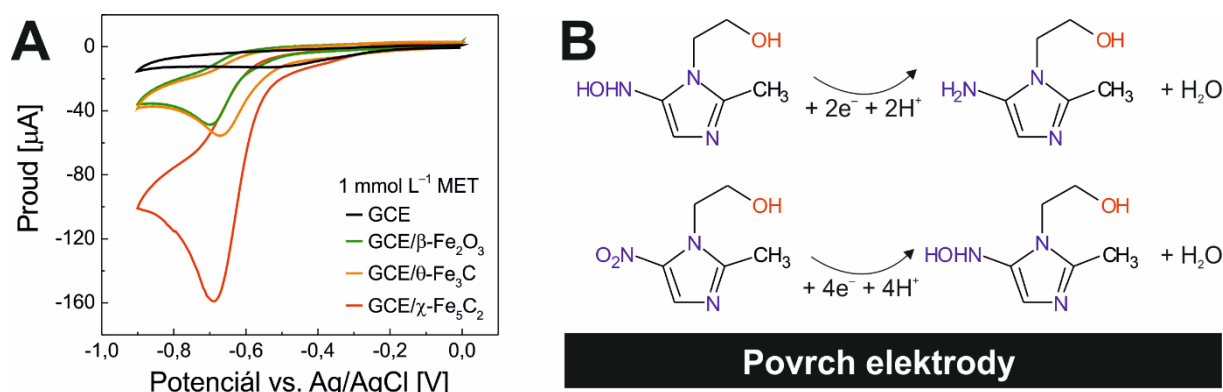
který klade nanosená vrstva nanočástic, průchodu elektronu z elektrolytu k povrchu elektrody. Nejnižší hodnoty R_{ct} (tzv. charge-transfer resistance) jsme naměřili pro čistou GC elektrodu, která při absenci jakékoliv vrstvy na svém povrchu neklade téměř žádný odpor pro průchod elektronu z elektrolytu. Když naopak nanese na povrch elektrody nanočástice ve formě prekursoru $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, popřípadě $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ a $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ tak vidíme, že dojde k rapidnímu vzrůstu hodnot R_{ct} . Je zřetelné, že tenký film na povrchu elektrody vytváří bariéru, která snižuje kinetiku transferu elektronu. Rozdílné hodnoty R_{ct} pro jednotlivé materiály souvisí s jejich krystalovou strukturou, pro jednotlivé materiály zobrazenou na obrázku 18b-d. Jednotlivé hodnoty R_{ct} jsou poté pro modifikovanou elektrodu pomocí nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \sim 1580 \Omega$, cementitu $\sim 1205 \Omega$, Haagova karbidu $\sim 682 \Omega$.



Obrázek 18 A) Nyquistův graf GC elektrody (●), a modifikovaných elektrod pomocí nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (◆), $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ (■) a $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ (▲). Vložený obvod odpovídá Randlesovu ekvivalentnímu obvodu, pomocí kterého byla data fitována. Obrázky B) $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, C) $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ a D) $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ znázorňují jednotlivé krystalografické struktury

- Naměřené impedanční charakteristiky jsme využili k porovnání s daty získanými pomocí cyklické voltametrie při detekci antibiotika metronidazolu (2-methyl-5-

nitroimidazol-1-ethanol). Obrázek 19A znázorňuje cyklický voltamogram čisté a třemi materiály modifikované elektrody ze skelného uhlíku popisující detekci metronidazolu. Charakteristický pík kolem $-0,7$ V, značící redukci nitroaromatických sloučenin, je pozorován pro všechny testované elektrody ovšem s lišící se proudovou odezvou. Tato měření perfektně reflektují data z impedanční spektroskopie, kdy materiál s nejmenším odporem, Haagův karbid, vykazuje největší proudovou odezvu na měřené antibiotikum. Mechanismus redukce metronidazolu je zobrazen na obrázku 19B a lze jej rozdělit do dvou reakčních procesů. Prvním je přímá elektrochemická redukce metronidazolu spojená se čtyřelektronovou redukcí nitro skupiny na hydroxylamin a následná dvou-elektronová redukce hydroxylaminové skupiny na amino skupinu.



Obrázek 19 A) Cyklický voltamogram GC elektrody (GCE, černá čára) a modifikované uhlíkové elektrody pomocí nanočástic β -Fe₂O₃ (zelená čára), cementitu θ -Fe₃C (oranžová čára) a Haagova karbidu χ -Fe₅C₂ (červená čára). B) Mechanismus redukce metronidazolu z elektrochemického hlediska

- V poslední části jsme ukázali, že teplotní transformací nanočástic β -Fe₂O₃ v atmosféře oxidu uhelnatého jsme schopni připravit vysoce čistou fázi Haagova karbidu, která může být dále využita jako senzor pro detekci antibiotik. Tato jednoduchá metoda přípravy může posloužit jako předloha pro hledání nových vzácných fází, či polymorfů.

5. Závěr

V rámci předložené disertační práce byly diskutovány fyzikálně-chemické vlastnosti vzácné formy oxidu železitého, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Stěžejními technikami pro popis magnetických vlastností byly ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie a magnetizační techniky (SQUID). Pomocí těchto technik jsme stanovili hodnotu Néelovy teploty, Weissovy teploty, Curieho konstanty, a také údaje doplňující magnetický přechod o magnetickou entalpii a entropii. Díky teplotnímu vývoji mössbauerovských spekter jsme mohli vypočítat Debyeovu teplotu a efektivní vibrační hmotnost, stejně jako stanovit hlavní příspěvek k tenzoru gradientu elektrického pole. Aplikace vnějšího magnetického pole až do hodnoty 8 T pomohla stanovit přesný magnetický základní stav, kdy se ukazuje, že se fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nechová jako kolineární antiferomagnetický materiál, ale pozorujeme neúplné sklonění podmřížkových magnetizací. Elektrochemická data z cyklické voltametrie nastínila možný směr budoucích aplikací tohoto polymorfu Fe_2O_3 díky vhodné velikosti „bandgapu“ pro využití při fotokatalytických aplikacích přeměny solární energie.

Teplotní transformace fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ monitorované pomocí *in situ* XRD nám ukázaly unikátní polymorfismus oxidů železa. Různá reakční prostředí (oxidační, redukční, inertní) vedla k přípravě rozdílných výsledných produktů a meziproductů, kdy například v případě inertní dusíkové atmosféry tyto transformace vedly k přípravě vzácné formy FeO. Žiháním nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v atmosféře oxidu uhličitého jsme schopni připravit stechiometrický magnetit, popřípadě redukcí ve vodíkové atmosféře nanočástice nulamocného železa. Využitím ^{57}Fe Mössbauerovy spektroskopie pro charakterizaci vznikajících fází a meziproductů jsme jen potvrdili její jedinečné postavení při identifikaci různých železo obsahujících forem.

Samostatnou kapitolou pak byly transformace nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v atmosféře oxidu uhelnatého. Tyto transformace představují zcela nový způsob přípravy vzácné formy Haagova karbidu s téměř 95% čistotou. Takto připravené nanočástice byly následně uplatněny při detekci antibiotika metronidazolu. Teplotní transformace v CO atmosféře nám ukázala jedinečnost nanočástic, jejich nestandardní transformační cesty a stejně tak důležitost základního výzkumu, který může vést k nalezení vzácných meziproductů a forem.

V budoucnu bude na tyto transformace navázáno uzavřením nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ do pórů křemíkové matrice, kdy omezení růstu a aglomerace nanočástic může modifikovat v práci

předkládané transformační cesty. V neposlední řadě by bylo také příhodné otestovat transformační cesty a vznikající produkty u druhé vzácné formy oxidu železitého $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Uplatnění nanočástic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pochopení jejich základního magnetického stavu a detailnější rozlišení dat z neutronové práškové difrakce jsou jedny ze základních směrů současné výzkumné práce autora této disertační práce.

Seznam publikační činnosti

- P. Novak, J. Pechousek, **O. Malina**, J. Navarik, L. Machala, Liquid Nitrogen Cryostat for the Low-Temperature Mossbauer Spectra Measurements, MOSSBAUER SPECTROSCOPY IN MATERIALS SCIENCE - 2014, 1622, str. 67-71 (2014).
- **O. Malina**, J. Kaslik, J. Tucek, J. Cuda, I. Medrik, R. Zboril, Thermally-Induced Solid State Transformation of beta-Fe₂O₃ Nanoparticles in Various Atmospheres, MOSSBAUER SPECTROSCOPY IN MATERIALS SCIENCE - 2014, 1622, str. 89-96 (2014).
- J. Cuda, T. Kohout, J. Tucek, J. Filip, **O. Malina**, M. Krizek, R. Zboril, In-Field Fe-57 Mossbauer Spectroscopy below Spin-Flop Transition in Powdered Troilite (FeS) Mineral, MOSSBAUER SPECTROSCOPY IN MATERIALS SCIENCE - 2014, 1622, str. 8-11 (2014).
- T. Kohout, J. Cuda, J. Filip, D. Britt, T. Bradley, J. Tucek, R. Skala, G. Kletetschka, J. Kaslik, **O. Malina**, K. Siskova, R. Zboril, Space weathering simulations through controlled growth of iron nanoparticles on olivine, ICARUS, 237, str. 75-83 (2014).
- M. Magro, R. Campos, D. Baratella, G. Lima, K. Hola, C. Divoky, R. Stollberger, **O. Malina**, C. Aparicio, G. Zoppellaro, R. Zboril, F. Vianello, A Magnetically Drivable Nanovehicle for Curcumin with Antioxidant Capacity and MRI Relaxation Properties, CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL, 20, str. 11913-11920 (2014).
- **O. Malina**, J. Tucek, P. Jakubec, J. Kaslik, I. Medrik, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, A. Namai, S. Ohkoshi, R. Zboril, Magnetic ground state of nanosized beta-Fe₂O₃ and its remarkable electronic features, RSC ADVANCES, 5, str. 49719-49727 (2015).
- Mokdad, K. Dimos, G. Zoppellaro, J. Tucek, J. A. Perman, **O. Malina**, K. K. Andersson, K. K. R. Datta, J. P. Froning, R. Zboril, The non-innocent nature of graphene oxide as a theranostic platform for biomedical applications and its reactivity towards metal-based anticancer drugs, RSC ADVANCES, 5, str. 76556-76566 (2015).
- Sabikoglu, L. Parali, **O. Malina**, P. Novak, J. Kaslik, J. Tucek, J. Pechousek, J. Navarik, O. Schneeweiss, The effect of neodymium substitution on the structural

and magnetic properties of nickel ferrite, PROGRESS IN NATURAL SCIENCE-MATERIALS INTERNATIONAL, 25, str. 215-221 (2015).

- M. Kolar, P. Novak, K. Siskova, L. Machala, **O. Malina**, J. Tucek, V. K. Sharma, R. Zboril, Impact of inorganic buffering ions on the stability of Fe(VI) in aqueous solution: role of the carbonate ion, PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 18, str. 4415-4422 (2016).
- P. Slovak*, **O. Malina***, J. Kaslik, O. Tomanec, J. Tucek, M. Petr, J. Filip, G. Zoppellaro, R. Zboril, Zero-Valent Iron Nanoparticles with Unique Spherical 3D Architectures Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment, ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING, 4, str. 2748-2753 (2016).

* Sdílené autorství.

- E. Bonaiuto, M. Magro, D. Baratella, P. Jakubec, E. Sconcerle, M. Terzo, G. Miotto, A. Macone, E. Agostinelli, S. Fasolato, R. Venerando, G. Salviulo, **O. Malina**, R. Zboril, F. Vianello, Ternary Hybrid γ -Fe₂O₃/Cr-VI/Amine Oxidase Nanostructure for Electrochemical Sensing: Application for Polyamine Detection in Tumor Tissue, CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL, 22, str. 6846-6852 (2016).
- M. Magro, D. E. Moritz, E. Bonaiuto, D. Baratella, M. Terzo, P. Jakubec, **O. Malina**, K. Cepe, G. M. F. de Aragao, R. Zboril, F. Vianello, Citrinin mycotoxin recognition and removal by naked magnetic nanoparticles, FOOD CHEMISTRY, 203, str. 505-512 (2016).