

UPLATNENIE MÖSSBAUEROVEJ SPEKTROMETRIE PRI ŠTÚDIU POLYMORFNÝCH ZLÚČENÍN ŽELEZA

LUKÁŠ PAŠTEKA^a, MAREK BUJDOŠ^a
a MARCEL MIGLIERINI^b

^a Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Prírodovedká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, ^b Slovenská technická univerzita, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava
lpasteka@fns.uniba.sk, ugeol@fns.uniba.sk

Došlo 18.9.15, prijaté 24.7.17.

Kľúčové slová: polymorfy železa, oxidy železa, Mössbauerova spektrometria, korózia

Obsah

1. Úvod
2. Mössbauerova spektrometria
3. Železo
4. Polymorfia
5. Polymorfné zlúčeniny železa
 - 5.1. Oxo-hydroxidy a hydroxidy železa
 - 5.2. Oxidy železa
6. Záver

1. Úvod

Oxidy železa sú v prírode veľmi rozšírené a stabilné zlúčeniny a dajú sa ľahko syntetizovať v laboratóriu. Sú prítomné takmer vo všetkých zložkách životného prostredia (atmosféra, biosféra, pedosféra, hydrosféra, litosféra). Tieto oxidy najčastejšie obsahujú železo v oxidačnom stupni Fe^{III} a tvoria sa pri aeróbnom zvetrávaní magmatických hornín. Vplyvom veternej alebo vodnej erózie sa môžu redukovať na Fe^{II} zlúčeniny a transportujú sa v životnom prostredí, kde sa následne redistribuujú vznikom rúd a zrážaním v biote. Výsledkom tejto distribúcie oxidov železa je ich štúdium v takmer všetkých vedných disciplínach, ako sú napr. geochémia, geológia, medicína, environmentálna chémia a iné, a ich následné použitie napr. ako pigmentov, či pri štúdiu adsorpcie iónov a molekúl, mechanizmov rozpúšťania, redukčných a katalytických reakcií¹.

Obzvlášť dôležité je štúdium týchto oxidov v materiálovom výskume, pretože sa vyskytujú vo forme korózných produktov v konštrukčných materiáloch obsahujúcich zliatiny železa².

Vynikajúcou metódou na ich stanovenie sa stala Mössbauerova spektrometria, ktorá dokáže detegovať konkrétnu chemickú formu a kryštalické usporiadanie danej formy železa v zlúčenine. Jednotlivé oxidy sú často medzi sebou vzájomnými polymorfami, čiže chemicky sú totožné a líšia sa len kryštalickou štruktúrou.

Cieľom tohto príspevku je poukázať na možnosti Mössbauerovej spektrometrie pri identifikácii jednotlivých štruktúrnych foriem (polymorfov) zlúčenín železa pomocou poskytnutia krátkeho prehľadu prác z tejto oblasti. Ešte pred tým stručne popíšeme základy metódy.

2. Mössbauerova spektrometria

Mössbauerova spektrometria bola vyvinutá Rudolfom L. Mössbauerom v roku 1958 počas jeho práce na doktorských témach. Je to nedeštruktívna metóda a dokáže zaregistrovať veľmi jemné zmeny v energetických stavoch jadier tzv. mössbauerovských atómov. Je založená na využití bezdrážkovej jadrovej rezonančnej fluorescence γ -fotónov, známej ako Mössbauerov efekt^{4–6}. Medzi najrozšírenejšie prvky, ktoré sú študované pomocou Mössbauerovej spektrometrie, patrí práve železo. Zdrojom γ -fotónov je žiarič ⁵⁷Co zabudovaný do ródiovej matrice, ktorý sa elektrónovým záchytným premieňa na ⁵⁷Fe a počas tejto premeny vyžiari aj fotóny o energii 14,4 keV. Tieto fotóny absorbujú jadro ⁵⁷Fe nachádzajúce sa vo vzorke, ktoré sa následne excituje. Pri deexcitácii vzorky sa môžu vyžiariť 3 druhy žiarenia: γ -fotóny, fotóny charakteristického žiarenia a konverzné elektróny. Keďže atómy železa v rôznych látkach a oxidačných stavoch majú rozdielne rezonančné energie, je nutné energiu pôvodného žiarenia modulovať pomocou Dopplerovho efektu. To sa dá dosiahnuť napr. umiestnením žiariča na vhodné pohybové zariadenie.

Pri absorpcii žiarenia je možné identifikovať tri typy interakcií, od ktorých sa odvíjajú ich príslušné spektrálne parametre.

Elektrická monopólová interakcia je charakterizovaná rozložením náboja jadra s hustotou elektrónov v priestore jadra a v spektre má vplyv na izoméry posun, ktorý podáva informáciu o charaktere väzieb, spinovom stave, oxidačnom stave a elektronegativite ligandov.

Elektrická kvadrupólová interakcia sa odohráva medzi jadrovým kvadrupólovým momentom a nehomogenitami elektrického poľa v priestore jadra. Prejavuje sa ako kvadrupólové štiepenie a to podáva informáciu o lokálnej symetrii (molekulárnej alebo kryštalovej) a taktiež o oxidačnom stave, charaktere väzieb a spinovom stave atómov železa vo vyšetrovanej látke.

Magnetická dipólová interakcia vzniká v dôsledku vzájomného pôsobenia medzi jadrovým magnetickým momentom a vnútorným a/alebo aplikovaným vonkajším magnetickým poľom, čím dochádza k magnetickému štiepeniu jadrových hladín, čiže Zeemanovmu javu. Pozorované hyperjemné pole je výsledkom pohybu elektrónov, magnetického momentu, príspevku s-elektrónov v priestore jadra a príspevku vodivostných elektrónov prostredníctvom výmennej interakcie⁷.

3. Železo

V zemskej kôre sa vyskytuje v horninách, mineráloch a rudách. Najvýznamnejšie železo-obsahujúce rudy sú magnetit, siderit a limonit³. Železo má 4 stabilné izotopy ⁵⁴Fe (5,845 %), ⁵⁶Fe (91,754 %), ⁵⁷Fe (2,119 %) a ⁵⁸Fe (0,282 %). Izotop ⁵⁷Fe sa využíva pri Mössbauerovej spektrometrii na analýzu materiálov obsahujúcich železo (oceľ, minerály, atď.) Veľká časť zlúčenín železa tvorí korózne produkty, a preto je potrebné poznať ich štruktúru a vlastnosti.

Železo a jeho zliatiny sa používajú ako konštrukčný materiál, ktoré sa môžu modifikovať mnohými prísadami na dosiahnutie žiaducich mechanických vlastností podľa ich predpokladaného použitia. Jednou z používaných metód na skúmanie štruktúry koróznych produktov a sledovanie vplyvu prísad na štruktúru železných materiálov je Mössbauerova spektrometria.

4. Polymorfia

Polymorfia je schopnosť látok kryštalizovať vo viacerých kryštalových štruktúrach (polymorfov). Pri prvkoch existuje analogický pojem, tzv. alotropia. Jednotlivé polymorfy majú rôzne fyzikálno-chemické vlastnosti, ako je

teplota topenia, rozpustnosť, charakteristické parametre v Mössbauerovej spektrometrii a iné. Ak sa v kryštalickej štruktúre nachádza aj rozpúšťadlo, hovoríme o solvatomorfii.

Objavená bola v roku 1832 Fridrichom Wöhlerom a Justom von Liebigom pozorovaním kryštalizácie benzamidu⁸. Je veľmi ťažké dokázať a predpovedať presný počet polymorfov, čoho dôkazom je objavenie polymorfu kyseliny maleínovej v roku 2005, pričom jej prvá kryštalografická analýza bola uskutočnená už v roku 1882 (cit.⁹).

5. Polymorfné zlúčeniny železa

V literatúre sú popísané štyri polymorfy Fe₂O₃ a päť polymorfov FeOOH (cit.¹). V týchto zlúčeninách nadobúda železo najčastejšie oxidačný stav 3+. Známe oxo-hydroxidy, hydroxidy a oxidy železa sú uvedené v tab. I.

5.1. Oxo-hydroxidy a hydroxidy železa

Sú to zlúčeniny železa s naviazanou oxo aj hydroxy skupinou. Najčastejším predstaviteľom je oxo-hydroxid železitý (FeOOH), ktorý má 5 polymorfov: goethit (α -FeOOH), akaganeit (β -FeOOH), lepidokrokrit (γ -FeOOH), feroxyhyt (δ -FeOOH) a vysokotlaký FeOOH. Dalším predstaviteľom je zelená hrdza (green rust). Je to hydroxid, v ktorom sa nachádza Fe vo forme Fe^{II} aj Fe^{III} a môže obsahovať ešte uhličitanové, chloridové a síranové anióny¹.

Goethit (α -FeOOH) je izoštruktúrou diasporu (α -AlOOH) s ortorombickou jednotkou a termodynamicky najstabilnejším oxo-hydroxidom. Môže sa vyskytovať ako koncový produkt pri transformácii iných oxo-hydroxidov. Je hnedej farby a využíva sa ako pigment, tzv. hnedý oker. Žic a spol.¹⁰ skúmali formovanie sa goethitu zo zrazeniny roztoku ferrihydritu pri vysokom pH. Po 90 dňoch pri iz-

Tabuľka I
Prehľad oxo-hydroxidov, hydroxidov a oxidov železa¹

Oxo-hydroxidy a hydroxidy	Oxidy
Goethit α -FeOOH	Hematit α -Fe ₂ O ₃
Lepidokrokrit γ -FeOOH	Magnetit Fe ₃ O ₄
Akaganeit β -FeOOH	Maghemit γ -Fe ₂ O ₃
Schwertmannit Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z · n H ₂ O	β -Fe ₂ O ₃
δ -FeOOH	ϵ -Fe ₂ O ₃
Feroxyhyt δ' -FeOOH	Wüstit FeO
High pressure FeOOH	
Ferrihydrit Fe ₅ HO ₈ · 4 H ₂ O	
Bemalit Fe(OH) ₃	
Fe(OH) ₂	
Green Rust Fe _x ^{III} Fe _y ^{II} (OH) _{3x+2y-z} (A ⁻); A ⁻ =Cl ⁻ ; 1/2SO ₄ ²⁻	

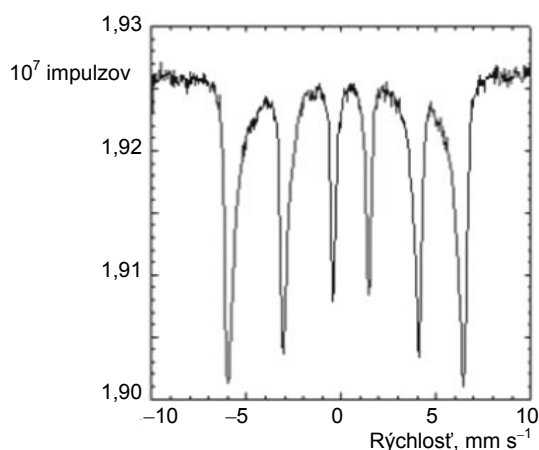
bovej teplote sa goethit ukázal ako koncový produkt transformácie. Počas kryštalizácie pri teplote 160 °C sa malé množstvo goethitu objavilo medzi 40–60 minútami, ale sa aj rozpustilo a po 6–24 hodinách sa vyskytoval ako koncový produkt len hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)¹⁰. Charakterizácii produktov po hydrotermálnom pôsobení na nano-goethit pomocou Mössbauerovej spektrometrie sa zaoberali De Grave a spol.¹¹. Dobře vykryštalizovaný goethit odolával pôsobeniu až to teploty 275 °C. Slabo vykryštalizovaný podliehal transformácii pri teplote okolo 250 °C a vznikajúce produkty boli hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Pri teplote nad 300 °C sa oba goethity kompletne pretransformovali na hematit¹¹.

Príprave goethitu vo vysoko alkalickom prostredí sa venovali Ristić a spol.¹². Ako východziu látku použili cholin citrát železa. Morfológia a fázové zloženie častíc goethitu sa nemenili do 14 dní zahrievania pri 90 °C. V autokláve pri 160 °C dochádzalo k fázovej transformácii goethitu na hematit cez mechanizmus rozpustenia a rekryštalizácie. Pri zahrievaní na 300 °C na vzduchu po 2–4 hodinách sa vytváral hematit so zachovanou morfológiou pôvodného goethitu a pri 800 °C sa formovali častice hematitu v morfológii preskupenia tuhej fázy¹². Mössbauerove spektrum syntetického goethitu je znázornené na obr. 1 (cit.¹³). Je charakteristické sextetom pomerne širokých čiar, ktoré vykazujú určitú mieru asymetrie smerom k nižším hodnotám hyperjemných magnetických polí.

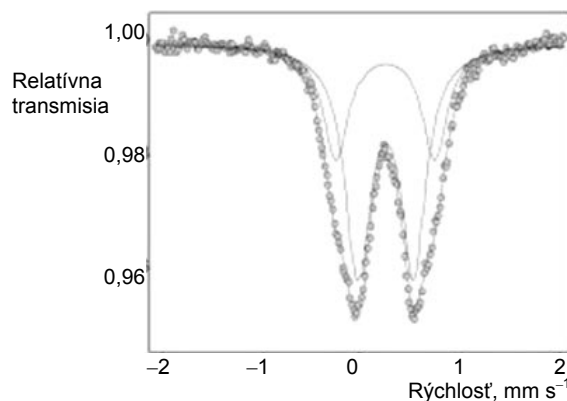
Akaganeit ($\beta\text{-FeOOH}$) je izoštruktúrou hollanditu s tetragonálnou alebo monoklinickou symetriou. Objavený bol v roku 1962 v Japonsku. Vyskytuje sa najčastejšie v prostredí bohatom na Cl^- ióny. Je hnedej až svetlo-žltej farby¹. Barrero a spol.¹⁴ skúmali vplyv Al^{3+} a vplyv Ti^{IV} na vlastnosti akaganeitu pripraveného hydrolyzou z roztoku FeCl_3 . V prítomnosti Al^{3+} iónov pri koncentráciách menších alebo rovných 10 mol.% neboli zaznamenané žiadne výrazne zmeny v hyperjemných a kryštalografických parametroch. Predpokladá sa, že len malé množstvo Al^{3+} iónov

môže preniknúť do štruktúry akaganeitu. Na druhej strane vplyv Ti^{IV} bol výrazný. Znížila sa veľkosť zŕn, zmenšili sa hyperjemné parametre aj kryštalografická jednotka¹⁴. Meraním pomocou Mössbauerovej spektrometrie identifikovali dve frakcie, ktorých f-faktory sú porovnateľné so štandardom železného prášku¹⁵. Výrobou polymérnych nanokomponentov akaganeitu metódou *in situ* sa zaoberali Milan a spol.¹⁶. Kontrolované zrážanie sa dosiahlo použitím polymérnej matrice polyvinylpyridínu obsahujúcej funkčné skupiny N-bázy, ktoré vytvárajú koordinačné väzby s iónmi železa. Výsledné materiály umožnili sledovanie dvoch magnetických momentov v nanočasticiach akaganeitu. Tieto nanočastice sa dokážu rozpustiť v slabo kyslom prostredí za vzniku stabilných nanočastíc obalených molekulami vody, ktoré sa môžu použiť v biomedicínskych aplikáciách¹⁶. Akaganeit má vo svojej štruktúre zabudované ióny chlór a kryštalová štruktúra neobsahuje voľnú vodu. Zíhaním pri 200 °C sa štruktúra nemení a chloridový anión sa uvoľňuje zo štruktúry iba pri transformácii na hematit. Preto výskyt akaganeitu dokazuje prítomnosť vysokej koncentrácie chloridov v prostredí¹⁷. Prípravou z FeCl_3 pomocou hydrolyzy pri 70 °C počas 48 hodín sa vyrobil prášok akaganeitu. Mössbauerova spektrometria dokázala prítomnosť dvoch oktaedrických pozícií, ktoré sú potrebné na monoklinickú symetriu¹⁸. Na obr. 2 je namerané Mössbauerove spektrum syntetického akaganeitu¹⁹. Pozostáva z dvoch dubletov.

Lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$) je izoštruktúrou boehmitu s ortorombickou jednotkou. Je oranžovej farby a vyskytuje sa často ako oxidačný produkt Fe^{2+} kationov¹. Nanorúrky lepidokrokita sa pripravujú elektrodepozíciou vodného roztoku na hliníkovú matricu. Čistý lepidokrokit sa vytvára v póroch hliníka s priemerom 45 až 150 nm (cit.¹⁹). Príprava nanorúrok lepidokrokita sa dá uskutočniť aj bez prítomnosti elektrického prúdu. Neetzel a spol.²⁰ pripravili nanočastice v dvoch krokoch. Prvým bolo vytvorenie častíc zrážaním vo vodnom roztoku a druhým depoziáciou častíc do nanokanálov polykarbonátovej šablóny, kde sa



Obr. 1. Mössbauerove spektrum syntetického goethitu pri izbovej teplote¹³



Obr. 2. Mössbauerove spektrum syntetického akaganeitu pri izbovej teplote¹⁹

vytvárali nanorúrky lepidokrokitu²⁰. Antony a spol.²¹ študovali elektrochemickú redukciu v neutrálnom až slabozásaditom prostredí. Roztok pri 25 °C obsahoval aj chloridové, síranové a hydrogenuhličitanové anióny. Redukčným produktom boli Fe^{2+} ióny, ktoré zvyšovali pH roztoku²¹. Mössbauerove spektrum lepidokrokitu je pri izbovej teplote podobné spektru akaganeitu. Navzájom sa dajú odlíšiť pri teplote tekutého dusíka, kedy ešte lepidokrokrit zachováva dublet, no spektrum akaganeitu sa štiepi na magnetický sextet.

Zelená hrdza (green rust) je komplexný hydroxid železa ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$) s obsahom síranových, uhličitanových a chloridových aniónov, nazýva sa aj fougerit. Štruktúra je charakterizovaná ako green rust one (GR1) a green rust two (GR2). Distribúcia katiónov a aniónov v týchto zlúčeninách bola skúmaná Geninom a Rubym²². Rovnako boli študované ferrimagnetické vlastnosti uhličitanových zlúčenín zelenej hrdze²³ a jej prítomnosť a transformácia v glejových pôdach, v redukčnomorfných pôdach a výskyt pri mineralogickej transformácii železnatých oxidov^{24–26}.

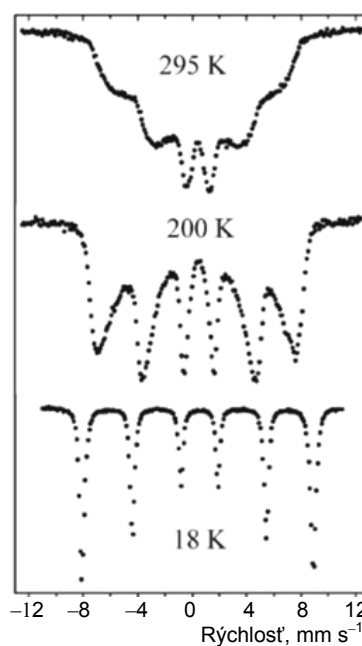
5.2. Oxidy železa

Zlúčeniny železa s kyslíkom sa nazývajú oxidmi. Najznámejším predstaviteľom je oxid železitý, ktorý má 4 známe polymorfy: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit) a $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ďalším významným oxidom je magnetit ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$)¹. Je možné, že tlakom indukované transformácie $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ môžu viesť k novým polymorfom a pri nízkych tlakoch sú niektoré tieto transformácie nevrátne rovnako ako transformácia $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pri nízkom tlaku²⁷.

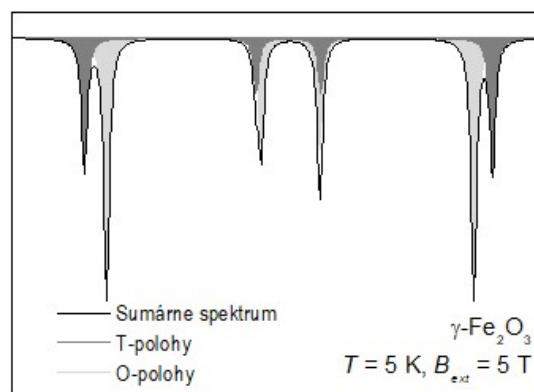
Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) je izoštruktúrou korundu s hexagonálnou symetriou. Je najstabilnejším oxidom a koncovým produktom pri transformácii všetkých oxidov železa. Má krvavo-červenú farbu a používa sa ako pigment, tzv. červený oker. Pomocou Mössbauerovej spektrometrie boli študované nanokryštály a nanoštruktúra hematitu. Pri izbovej teplote vzorky vykazovali superparamagnetické správanie, menšie zrná taktiež vykazovali vyššiu odolnosť voči magnetizácii. Pri dlhšom čase mletia sa ukázala menšia veľkosť zŕn, ktorá ovplyvnila magnetické hyperjemné pole^{27,28}. Niektoré práce sa venujú vplyvu kovov a polymorfov FeS_2 (pyrit a markazit) na vlastnosti hematitu. Kryštály hematitu transformovaného z markazitu sú menšie oproti kryštálom z pyritu²⁹. Prítomnosť atómov titánu v zmesi titán-hematit, redukuje Fe ióny v štruktúre Fe_2O_3 čiastočne na Fe^{2+} a čiastočne na kovové železo³⁰. Pri hliníkom vysoko substituovanom hematite (9,5–28,1 mol.%) sa zistilo, že tieto vzorky majú silnú tendenciu usporiadať sa v externom magnetickom poli a prítomnosť hliníka má vplyv na hyperjemné pole v Mössbauerovom spektre³¹. V Čechách študovali vplyv sacharózy na vzájomný pomer vzniknutých $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pri transformácii $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanokompozitoch. Obsah $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ narastá s vyšším množstvom sacharózy a vo vzorkách bez prítomnosti sacharózy sa neformoval žiadny $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ukázalo sa, že prítomnosť sacharózy určuje produkt transformácie

$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (cit. ³²). Mørup³³ a spol. skúmali nanočastice hematitu pomocou Mössbauerovej spektrometrie pri rôznych teplotách. Pri nízkych teplotách sa spektrum zobrazí ako sextet, pretože magnetické momenty nanočastíc sú usporiadané (obr. 3).

Magnetit (Fe_3O_4) je ferrimagnetický minerál obsahujúci Fe^{II} aj Fe^{III} . Je významnou rudou a spolu s titanomagnetitom je zodpovedný za magnetické vlastnosti skál. Kvôli jeho čiernej farbe sa niekedy nazýva aj čierny oxid železa¹. V Poľsku študovali prípravu multivrstvových nanočastíc magnetitu. Ako povrchový materiál použili kovy



Obr. 3. Mössbauerove spektrá nanočastíc hematitu pri teplotách 295 K, 200 K a 18 K (cit. ³³)



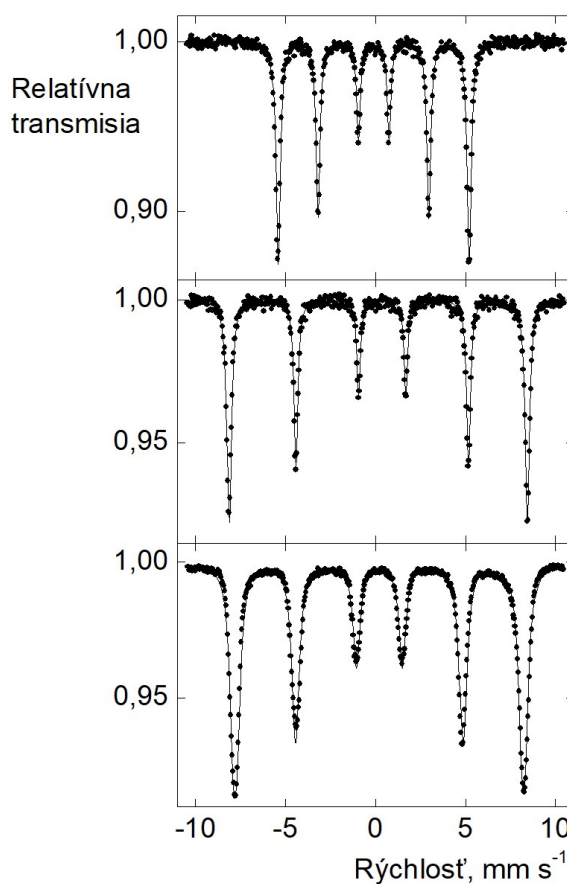
Obr. 4. Mössbauerove spektrum tetraedrických a oktaedrických pozícií Fe v štruktúre maghemitu pri teplote 5 K a externom magnetickom poli 5 T (podľa cit. ³⁷)

ako meď, zlato a striebro. Tieto rôzne modifikácie povrchového materiálu sa môžu použiť podľa nutnosti antitoxických, antibakteriálnych a antimykotických vlastností. Zabudovaním Au alebo Ag vrstvy do susedstva Fe sa dosiahlo zvýšenie magnetického momentu pre dostatočne tenké vrstvy³⁴. Štúdiu prítomnosti titánu alebo kobaltu s magnetitom sa venovali Cristóbal a spol.³⁵ a Sorescu a spol.³⁶. Kobalt ovplyvnil tetraedrické aj oktaedrické polohy v magnetite. Kobaltom dopovaný magnetit vykazoval zmeny v hyperjenných poliach Mössbauerovho spektra. Tieto polia mierne narástli vo všetkých pozíciách spojených s Fe^{3+} a naopak mierne klesli pre Fe^{2+} komponenty. Prítomnosť Ti zmenila magnetické správanie a spôsobila menšiu schopnosť kryštalizácie. Titán redukoval Fe ión, čo spôsobilo rozdistribuovanie komponentov magnetitu (Fe_3O_4) a ulvospinelu (TiFe_2O_4) v kryštálovej štruktúre.

Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) je izoštruktúrou magnetitu s kubickou jednotkou, produktom zvetrávania magnetitu a žihania Fe oxidov za prítomnosti organickej hmoty. Vykazuje ferrimagnetické vlastnosti, a preto je dôležitým magnetickým materiálom¹. Obsahuje atómy železa v oktaedrických aj tetraedrických polohách, ktoré sa prejavajú aj na mössbauerovskom spektre (obr. 4)³⁷. Babay a spol.³⁸ syntetizovali maghemit jedнокrokovým vyzrážaním zmesných solí Fe^{II} a Fe^{III} . Mössbauerovou spektrometriou bol výsledný produkt identifikovaný ako maghemit s obsahom malého množstva lepidokrokitu. Žiháním maghemitového prášku pri 550 °C sa dosiahla transformácia na hematit. David a spol.³⁹ syntetizovali nanoprášok maghemitu použitím mikrovlnnej pece. Takto pripravený maghemit vykázal magnetické vlastnosti pri vysokej teplote. Štruktúrne zmeny a fázová transformácia nastala pri teplote 1073 K. Vo vzorkách nebol pozorovaný hematit ani magnetit. Nanočastice maghemitu boli zabudované do uhlíkových nanorúrok (tzv. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CNT}$) a študovalo sa zníženie mikrovlnnej reflexie v týchto vzorkách. Pomocou Mössbauerovej spektrometrie sa dokázala prítomnosť oboch kryštalografických fáz $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CNT}$. Tieto vzorky vykazovali veľkú stratu mikrovlnnej reflexie, čo je vhodné pre aplikácie v mikrovlnných zariadeniach⁴⁰.

Na obr. 5 (cit.⁴¹) je vidieť väjomné porovnanie Mössbauerových spektier bcc-Fe, hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Hoci všetky spektrá sú sextety, dajú sa vzájomne ľahko odlišiť na základe ich príslušných spektrálnych parametrov.

Schrader a Büttner navrhli v r. 1963 monoklinickú štruktúru $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tronc a spol.⁴² následne na základe údajov z röntgenovej difrakcie získali ortorombickú štruktúru $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (cit.⁴²). Tento polymorf je považovaný za perspektívny materiál z dôvodu jeho vysokej koercivity. Stručným prieskumom jeho magnetických a štruktúrnych vlastností sa zaoberali aj Tuček a spol.⁴³. Študovali možnosti syntetickej prípravy $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, kryštalickú a magnetickú štruktúru, fázové transformácie a substitúcie inými kationmi, tieto vlastnosti skúmali aj Mössbauerovou spektrometriou⁴³. Mantlikova a spol.⁴⁴ aj pomocou Mössbauerovej spektrometrie sledovali tvorbu $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SiO}_2$ nanokompozitoch. Vo vzorkách s nižším obsahom Fe



Obr. 5. Mössbauerove spektrá (zhora) bcc-Fe, hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zosnímané pri izbovej teplote⁴¹

a nižšou teplotou žihania bola zaregistrovaná preferovaná forma $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ale pri vyššom obsahu železa a teplote žihania sa stabilizovala $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fáza za prítomnosti aj vysoko stabilného $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (cit.⁴⁴). Výskumy sa venujú aj jednoduchej príprave $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na kremíkovom podklade. Bukhtiyarova a spol.⁴⁵ impregnovali roztok sulfidu železitého na kremíkový povrch, ktorý následne žihali až do teploty 1173 K. Nanočastice $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ boli stabilné do teploty 1173 K a ich superparamagnetické správanie sa zachovalo do teploty približne 870 K (cit.⁴⁵).

6. Záver

Pre svoje široké použitie sa stali kyslíkaté zlúčeniny železa veľmi častým objektom výskumov. Kovové konštrukčné materiály obsahujú veľké množstvo železa, tým pádom vplyvom korózných podmienok sa vytvárajú rôzne polymorfy ako produkty korózie. Rovnako sa študujú polymorfne fázy jednotlivých oxo-hydroxidov a oxidov železa, ktoré sa používajú v biotechnológii a chémii ako sorpčné materiály. Všeobecne nie je známy presný počet

polymorfov jednotlivých zlúčenín železa a niektoré sa nachádzajú v malom množstve. Preto sa pristúpilo k syntetickej výrobe jednotlivých polymorfnych fáz, resp. príprave nových kryštalických foriem. Najčastejšie sa charakterizujú kryštalické a magnetické vlastnosti týchto syntetických materiálov a porovnávajú sa s prírodnými. Jednou z metód, ktorá dokáže s veľkou presnosťou stanoviť a určiť tieto vlastnosti, je Mössbauerova spektrometria. Táto metóda je selektívna na materiály obsahujúce atómy železa, je veľmi citlivá a dokáže určiť chemickú aj kryštalickú formu železa vo vzorke. Toto presné stanovenie je dôležité pri laboratórnej príprave oxidov železa na určenie ich čistoty či prítomnosti iných fáz.

LITERATÚRA

- Cornell R. M., Schwertmann U.: *Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. WILEY-VCH, Weinheim 2003.
- Jaén J. A., Iglesias J., Adames O.: *Hyperfine Interact.* 224, 279 (2014).
- Rojkovič I., Lintnerová O., Uhlík P., Kraus I., v knihe: *Nerastné suroviny*, str. 179. Univerzita Komenského, Bratislava 2006.
- Mössbauer R. L.: *Z. Phys.* 151, 124 (1958).
- Mössbauer R. L.: *Sci. Nat.* 45, 538 (1958).
- Mössbauer R. L.: *Z. Naturforsch. A* 14, 211 (1959).
- Gutlich P., Bill E., Trautwein A. X.: *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry*. Springer-Verlag, Berlin 2011.
- Thun J., Seyfarth L., Butterhof C., Senker J., Dinnebier R. E., Breu J.: *Cryst. Growth Des.* 9, 2435 (2009).
- Day G. M., Trask A. V., Motherwell W. D. S., Jones W.: *Chem. Commun.* 2006, 54.
- Žic M., Ristić M., Musić S.: *J. Mol. Struct.* 834-836, 141 (2007).
- De Grave E., Vochten R., Quenard O., Van San E., Desseyn H., Rousset A.: *Nanostruct. Mater.* 11, 493 (1999).
- Ristić M., Opačak I., Musić S.: *J. Alloys Compd.* 559, 49 (2013).
- (<http://www.emsl.pnnl.gov/emslweb/instruments/spectrometer-mossbauer>), stiahnuté 8.6.2015.
- Barrero C. A., García K. E., Morales A. L., Greneche J. M.: *Phys. B* 389, 88 (2007).
- Barrero C. A., García K. E., Coa J. C.: *J. Phys. Chem. Solids* 74, 1012 (2013).
- Millan A., Urtizberea A., Natividad E., Luis F., Silva N.J.O., Palacio F., Mayoral I., Ruiz-González M. L., González-Calbert J. M., Lecante P., Serín V.: *Polym J.* 50, 1088 (2009).
- Stahl K., Nielsen K., Jiang J., Lebech B., Hanson J. C., Norby P., van Lanschot J.: *Corros. Sci.* 45, 2563 (2003).
- García K. E., Morales A. L., Barrero C. A., Arroyave C. E., Greneche J. M.: *Phys. B* 354, 187 (2004).
- Jagminas A., Mažeika K., Juška E., Reklaitis J., Baltrunas D.: *Appl. Surf. Sci.* 256, 3993 (2010).
- Neetzel C., Gasi T., Ksenofontov V., Felser C., Ionescu E., Ensinger W.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 282, 96 (2012).
- Antony H., Legrand L., Maréchal L., Perrin S., Dillmann Ph., Chaussé A.: *Electrochim. Acta* 51, 745 (2005).
- Génin J.-M. R., Ruby C.: *Solid State Sci.* 6, 705 (2004).
- Rusch B., Génin J.-M. R., Ruby C., Abdelmoula M., Bonville P.: *Solid State Sci.* 10, 40 (2008).
- Feder F., Trolard F., Klingelhofer G., Bourrié G.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 4463 (2005).
- Trolard F., Génin J.-M. R., Abdelmoula M., Bourrié G., Humbert B., Herbillon A.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1107 (1997).
- Usman M., Hanna K., Abdelmoula M., Zegeye A., Faure P., Ruby C.: *Appl. Clay Sci.* 64, 38 (2012).
- Jacob J., Abdul Khadar M.: *J. Magn. Magn. Mater.* 322, 614 (2010).
- Lemine O. M., Sajjeddine M., Bououduna M., Msalam R., Mufti S., Alyamani A.: *J. Alloys Compd.* 502, 279 (2010).
- Eneroth E., Bender Koch C.: *Miner. Eng.* 16, 1257 (2003).
- Cristóbal A. A., Ramos C. P., Botta P., Aglietti E. F., Saragovi C., Porto J. M.: *Phys. B* 404, 2751 (2009).
- Bowen L. H., De Grave E.: *J. Magn. Magn. Mater.* 139, 6 (1995).
- Brázda P., Kohout J., Bezdička P., Kmječ T.: *Cryst. Growth Des.* 14, 1039 (2014).
- Mørup S., Hansen M. F., Frandsen C.: *Beilstein J. Nanotechnol.* 1, 182 (2010).
- Kalska-Szostko B., Wykowska U., Satula D.: *Appl. Surf. Sci.* 306, 7 (2014).
- Cristóbal A. A., Aglietti E. F., Porto López J. M., Sives F. R., Mercader R. C.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 2725 (2008).
- Sorescu M., Grabias A., Brand R. A., Voss J., Tarabasanu-Mihalia D., Diamandescu L.: *J. Magn. Magn. Mater.* 246, 399 (2002).
- Sharma V. K., Klingelhofer G., Nishida T., v knihe: *Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology and Nanotechnology*, str. 45. Wiley, New Jersey 2013.
- Babay S., Mhiri T., Toumi M.: *J. Mol. Struct.* 1086, 286 (2015).
- David B., Schneeweiss O., Pizúrová N., Šantavá E., Kudrle V., Synek P., Jašek O.: *Phys. Procedia* 44, 206 (2013).
- Sutradhar S., Das S., Roychowdhury A., Das D., Chakrabarti P. K.: *Mater. Sci. Eng. B* 196, 44 (2015).
- Migliorini M.: *Prednáška Aplikácie Mössbauerovej spektrometrie. Predmet Experimentálne metódy, Slovenská technická univerzita, Bratislava 2005.*
- Tronc E., Chanéac C., Jolivet J. P.: *Solid State Chem.* 139, 93 (1998).
- Tuček J., Zbořil R., Namai A., Ohkoshi S.: *Chem. Mater.* 22, 6483 (2010).

44. Mantlikova A., Poltiero Vajpravova J., Bittova B., Burianova S., Niznansky D., Ardu A., Cannas C.: *J. Solid State Chem.* 191, 136 (2012).
45. Bukhtiyarova G. A., Shuvaeva M. A., Bayukov O. A., Yakushkin S. S., Martyanov O. N.: *J. Nanopart. Res.* 13, 5537 (2011).

L. Pašteka^a, M. Bujdoš^a, and M. Miglierini^b
(^a*Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava*, ^b*Institute of Nuclear and Physical Engineering, Faculty of Electrical Engineering and Information Technology, Slovak University of Technology in Bratislava*):
Application of Mössbauer Spectrometry in the Study of Iron Polymorph Compounds

Mössbauer spectrometry is the most widely used method for characterization of properties of polymorphic phases of iron oxides. In these compounds, iron occurs mostly in the oxidation state +3. Based on the parameters as isomer shift, quadrupole splitting and hyperfine field, this method is able to determine the chemical form and crystalline arrangement of various iron polymorphs. The most stable forms are goethite (α -FeOOH) and hematite (α -Fe₂O₃). Study of transformations of other forms into these most stable ones is important because these materials are frequently used as construction materials under temperature and/or chemically exposed conditions during their use in chemical or biological environment because these polymorphs have very wide application possibilities across the entire spectrum of scientific disciplines.