

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**



**Přírodovědecká fakulta**

**Katedra fyzikální chemie**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Olomouc 2014**

**Bc. Jakub Šesták**

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**



**Přírodovědecká fakulta**

**Katedra fyzikální chemie**

Vzájemné interakce vyšších a nižších oxidačních stavů železa  
ve vodě studované pomocí spektroskopie Mössbauerova jevu

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Autor: Bc. Jakub Šesták  
Studijní program: B 1407 Chemie  
Studijní obor: Materiálová chemie  
Forma studia: Prezenční  
Vedoucí práce: RNDr. Karolína Machalová Šišková, Ph.D.  
Konzultant: Doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.

**Olomouc 2014**

**Bibliografická identifikace:**

**Jméno a příjmení autora:** Jakub Šesták

**Název práce:** Vzájemné interakce vyšších a nižších oxidačních stavů železa ve vodě studované pomocí spektroskopie Mössbauerova jevu

**Typ práce:** Diplomová

**Pracoviště:** Katedra fyzikální chemie

**Vedoucí práce:** RNDr. Karolína Machalová Šišková, Ph.D.

**Rok obhajoby práce:** 2014

**Abstrakt:** V této diplomové práci jsou předvedeny výsledky jednotlivých interakcí Fe(II,III,IV,V,VI) mezi sebou, reakcí vyšších oxidačních stavů železa s vodou a reakce Fe(II,III,IV,V,VI) s nulamocným Fe. Průběh těchto reakcí byl pozorován pomocí Mössbauerovy spektroskopie, a to jak při pokojové, tak i za nízkých teplot. Morfologie částic v jednotlivých vzorcích byla sledována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu a pomocí BET (Brunauer Emmett Teller) techniky byla měřena specifická plocha povrchu nanočástic.

**Klíčová slova:** Železo, nula mocné železo, vyšší/nížší oxidační stavy železa, Fe(IV,V,VI), Mössbauerova spektroskopie, skenující elektronová mikroskopie, specifická plocha povrchu (BET)

**Počet stran:** 66

**Počet příloh:** 1 (BET grafy), cd

**Jazyk:** Český

**Bibliographical identification:**

**Author's first name  
and surname:** Jakub Šesták

**Title:** Interactions of higher and lower oxidation states of iron in water studied by Mössbauer spectroscopy

**Type of thesis:** Master

**Department:** Department of Physical Chemistry

**Supervisor:** RNDr. Karolína Machalová Šišková, Ph.D.

**The year of  
presentation:** 2014

**Abstract:** In this diploma thesis, the results of mutual reactions of Fe(II, III, IV, V, VI), reactions of higher oxidation states of iron with water and reactions of Fe(II, III, IV, V, VI) with zerovalent iron are shown. The mechanisms of these reactions were observed by using of Mössbauer spectroscopy at low and room temperatures. The size and morphology of the formed particles were observed by using of a scanning electron microscope. Specific surface area of nanoparticles was measured by the BET (Brunauer Emmett Teller) method.

**Keywords:** NZVI, amino acids, Mössbauer spectroscopy, scanning electron microscopy, gas chromatography, specific surface area

**Number of pages:** 66

**Number of appendices:** 1(BET graph), CD

## **Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne.....

.....

## Poděkování:

Rád bych touto formou poděkoval vedoucí mé práce RNDr. Karolíně Machalové Šiškové, Ph.D. za její cenné rady, přístup a ochotu spolupracovat. Dále bych chtěl poděkovat svým konzultantům, kteří mi pomohli nafitovat Mössbauerova spektra: Doc. RNDr. Liboru Machalovi, Ph.D., Mgr. Petrovi Novákovi, Doc. Mgr. Jiřímu Tučkovi Ph.D. Také bych chtěl poděkovat pracovníkům RCPTM obsluhujícím přístroje: Mgr. Michalovi Křížkovi (BET analýza), Mgr. Kláře Šafářové, Ph.D. (skenovací elektronový mikroskop) a RNDr. Jiřímu Pechouškovi, Ph.D (Mössbauerův spektrometr).

## OBSAH

1. Úvod	1
2. Teoretická část	
2.1. Oxidační stavy železa	2
2.2. Nulamocné železo (ZVI)	3
2.3. Železo v oxidačním stavu II	6
2.3.1. <i>Fentonova reakce</i>	7
2.4. Železo v oxidačním stavu III	8
2.4.1. <i>Magnetit</i> ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	8
2.4.2. <i>Maghemit</i> ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	9
2.5. Železo v oxidačním stavu IV	10
2.6. Železo v oxidačním stavu V	11
2.7. Železo v oxidačním stavu VI	12
2.8. Mössbauerův jev	14
2.9. Skenovací elektronová mikroskopie	18
2.10. Měření specifické plochy povrchu částic (BET)	19
3. Experimentální část	
3.1. Chemikálie	20
3.2. Experimentální vybavení	20
3.3. Provedení experimentů	21
4. Výsledky a diskuse	
4.1. <u>Reakce vyšších oxidačních stavů železa (IV,V,VI) s deionizovanou vodou</u>	
4.1.1. Reakce vyšších oxidačních stavů železa s vodou zamražena po 1 sekundě	24
4.1.2. Reakce vyšších oxidačních stavů železa s vodou zamražena po 5 minutách	28

4.2. Oxidační stavy železa v reakci s dvojmocným železem ve formě síranu a chloridu železnatého po 1 hodině reakce

4.2.1. Fe(IV) ( $\text{Na}_4\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4$ ) v reakci s Fe(II)	29
4.2.2. Fe(V) ( $\text{K}_3\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}_4$ ) v reakci s Fe(II)	33
4.2.3. Fe(VI) ( $\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ ) v reakci s Fe(II)	35
4.2.4. Fe(VI) ( $\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ ) v reakci s Fe(III) ( $\text{FeCl}_3$ )	39

4.3. Oxidační stavy železa v reakci s nulamocným železem po 1 hodině reakce

4.3.1. Vyšší oxidační stavy železa Fe(IV, V, VI) v reakci se ZVI	40
4.3.2. Nižší oxidační stavy železa Fe(II, III) v reakci se ZVI	45

5. Závěr	51
6. Summary	53
7. Literatura	55
8. Přílohy	64



# 1.Úvod:

Motivací k tomuto studiu je skutečnost, že sloučeniny s vyššími oxidačními stavy železa (IV,V,VI) mají mnoho jedinečných vlastností a široké spektrum možných aplikací.<sup>1</sup> Tyto sloučeniny Fe jsou v dnešní době testovány pro odstranění toxických iontů a organických znečišťujících látek z vody.<sup>2</sup> Kromě roztokových reakcí je dobré studovat reakce sloučenin Fe v pevné fázi. Reakce v pevné fázi vedou k zisku většího množství materiálu, ovšem tato metoda nebyla předmětem mé diplomové práce. Pomocí reakce v roztoku získáme materiálu méně, ale s větší čistotou. Mým cílem bylo zjistit kinetiku a mechanismus reakcí Fe(IV,V,VI) ve vodném roztoku s jinými oxidačními stavy Fe(II,III...), mezi sebou [Fe(IV) s Fe(VI), Fe(V) s Fe(VI) a Fe(IV) s Fe(V)] a také s nulamocným železem (ZVI). Jednotlivé reakce a jejich průběh jsem sledoval pomocí Mossbauerovy spektroskopie.

<sup>57</sup>Fe Mössbauerova spektroskopie je velmi citlivá a prvkově selektivní měřicí metoda pro určení strukturních a magnetických vlastností sloučenin obsahujících železo. Tato měřicí metoda je citlivá na vlastnosti vnitřních magnetických a nehomogenních elektrických polí v krystalech, na vlastnosti krystalové mřížky a zejména na druh chemické vazby, které se atom mössbauerovského jádra účastní. Díky tomu se dají velmi přesně odlišit jednotlivé oxidační stavy železa.<sup>3</sup> Kromě toho je například možné pomocí Mössbauerovy spektroskopie velmi dobře odlišit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i když se jedná o jejich amorfní nebo nanokrystalickou formu.

Pro rutinní práce je obvykle metoda <sup>57</sup>Fe Mössbauerovy spektroskopie pro identifikaci železa v různých oxidačních stavech postačující, ovšem je vhodné ji doplnit použitím alternativních experimentálních metod, jakými jsou mikroskopické techniky (skenovací elektronová mikroskopie (SEM)), nebo Brunauer Emmett Teller (BET) fyzisorpce pro měření plochy povrchů.

## 2. Teoretická část

### 2.1. Oxidační stavy železa

Železo je šedobílý, lesklý, středně tvrdý, feromagnetický kov. Na suchém vzduchu je železo stálé, na vlhkém vzduchu se pokrývá vrstvou hydroxidu. V přírodě je železo nejrozšířenějším těžkým kovem. V zemské kůře se vyskytuje pouze ve formě sloučenin, průměrný obsah železa v zemské kůře je 4,2 hmotnostních %.

Přírodní železo je směsí 4 stabilních izotopů, největší podíl (91,18 %) připadá na izotop  $^{56}\text{Fe}$ . Přirozené zastoupení izotopu  $^{57}\text{Fe}$ , účastnícího se Mössbauerova jevu, je asi 2,3 %. Uměle bylo připraveno dalších 20 nestabilních izotopů železa s hmotnostními čísly od 46 do 69. <sup>4</sup>

Železo obsahující materiály, významné pro aplikace, mohou být ve formě nanočástic. Nanočástice je seskupení atomů nebo molekul do podoby velmi malé částice. Aspoň jeden rozměr nanočástice musí být menší než 100 nanometrů. <sup>5</sup>

Nanočástice jsou výhodné proto, že s klesajícím rozměrem částic, vzrůstá počet atomů na povrchu oproti počtu atomů v objemu částice. Díky tomu mají nanočástice obrovskou povrchovou energii. Čím větší plocha povrchu tím větší jsou katalytické a sorpční schopnosti. <sup>6</sup>

Oxidační stavy železa (II-VI) jsou v dnešní době předmětem mnoha studií. Tyto oxidy přinášejí kvalitativní krok do mnoha oborů pro jejich elektrické, magnetické a optické vlastnosti, které jsou odlišné od klasických mikročástic. Také jejich katalytické vlastnosti jsou důležité, především jejich schopnost pokrýt poměrně velkou plochu již od jednoho gramu látky a jejich chemickou stabilitu (ve srovnání s nanočásticemi čistých kovů).

Oxidy železa se podle mocnosti atomů železa dělí do 3 skupin. <sup>7</sup>

Železo se v oxidech železa vyskytuje v mocenství  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{FeO}$ ), v přírodě se vyskytující jako minerál wüstit. Dále pak především v oxidačním stavu  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), nebo v obou formách zároveň ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - oxid železnato–železitý). Oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se dělí na krystalickou formu a amorfni formu. <sup>8, 9</sup> Za běžných podmínek byly identifikovány celkem čtyři krystalické formy  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Nejznámější z těchto krystalických struktur oxidu železitého jsou  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , známá pod názvem hematit a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , známá jako maghemit. Mezi oxidy železa lze zahrnout i jeho hydratované formy ferrihydrit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), či hydroxidové strukturní formy oxidů: goethit [ $\alpha\text{-Fe(OH)}$ ], akagenit [ $\beta\text{-FeO(OH)}$ ], lepidokrokit [ $\gamma\text{-FeO(OH)}$ ], feroxohydrit [ $\delta\text{-FeO(OH)}$ ]. <sup>10</sup>

## 2.2. Nulamocné železo (ZVI)

Elementární železo  $\text{Fe}(0)$  je v podmínkách životního prostředí nestabilní. Je to stříbro lesklý kov, se stupněm tvrdosti 4 dle Mohrovy stupnice a nízkou pevností. Krystalovou strukturu železa lze popsat jako prostorově centrovanou kubickou mřížku. Tato struktura je stabilní pod teplotou  $910\text{ }^\circ\text{C}$  (modifikace  $\alpha\text{-Fe}$ ) a v rozmezí teplot  $1400\text{--}1539\text{ }^\circ\text{C}$  (modifikace  $\delta\text{-Fe}$ ). Při teplotách  $910\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$  se vyskytuje železo s kubickou plošně centrovanou krystalovou strukturou (modifikace  $\gamma\text{-Fe}$ ).  $\gamma\text{-Fe}$  se vyznačuje paramagnetickými vlastnostmi.  $\alpha\text{-Fe}$  vykazuje do  $768\text{ }^\circ\text{C}$  (Curieova teplota) vlastnosti feromagnetické. <sup>11</sup>

NZVI (*Nanosized Zero-Valent Iron*) tedy nulamocné nanoželezo – takto bývá označována moderní sanační látka, založená na miniaturizaci již odzkoušených makroskopických  $\text{Fe}(0)$  částic. Redukční schopnost makroskopického  $\text{Fe}(0)$ , tedy ZVI (*Zero-Valent Iron*), je známa od počátku 80. let 20. stol. Postupem času došlo k pilotním experimentům, následnému zjištění výhod a uvedení této metody do praxe. Ovšem i po 30 letech intenzivního výzkumu jsou chemické reakce spojené s touto metodou ne zcela objasněny a tak stále bývají předmětem výzkumu.

Přestože nanočástice ZVI mohou hrát roli silného redukčního činidla při odstraňování organických polutantů ve vodě, snadno tamtéž také vytvoří povrchovou vrstvu oxy-hydroxidu železa (FeO(OH) goethit<sup>1</sup>), tedy tzv. „core shell“ částice.<sup>12,13</sup> Kontaminanty se tak oxidací částicemi elementárního železa mění na méně toxické nebo netoxické sloučeniny.<sup>14</sup> Na tomto FeO(OH) obalu dochází ke tvorbě komplexů a k sorpci kontaminantů. Výhodou těchto nanočástic je vyšší reaktivita a velký specifický povrch ve srovnání s mikročásticovým nulamocným železem.<sup>15</sup>

Nejčastěji se základní forma NZVI sestává z kulovitých částic, jedná se o nanočástice ZVI s velikostí v rozmezí od 10 do 100 nm (od  $10^{-9}$  do  $10^{-8}$  m). Tím, že jsou tyto NZVI nanočástice tak malé, se výrazně zvyšuje dispozice reaktivního povrchu ve srovnání s mikročásticemi železa. V porovnání s makroskopickým železem jsou tedy reakce NZVI s kontaminanty mnohonásobně rychlejší. Při reakci s polychlorovanými bifenoly je prokázána 1,4–38 krát rychlejší reakce<sup>16</sup>, 25násobně rychlejší reakce při odstraňování šestimocného chromu<sup>17</sup> a např. rychlostní konstanta reakce s tetrachlormetanem je 5 krát větší, s příměsí Pd (BNZVI) dokonce až 90 krát větší než při reakci s obyčejným ZVI.<sup>18</sup>

Problémem ovšem zůstává, že nulamocné železo sice není pro životní prostředí škodlivé, ovšem jeho vyšší koncentrace může vadit bakteriím a mikroorganismům, jež se ve vodě nacházejí a jsou důležité pro vodní ekosystém. K nejčastějším technikám syntéz NZVI patří redukce oxidu železitého ve vodíkové atmosféře při teplotách 200-600 °C.<sup>19</sup>

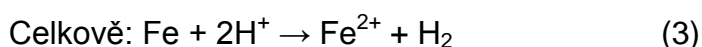
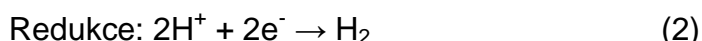
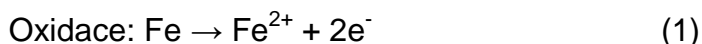
Mössbauerovské spektrum ZVI měřené při pokojové teplotě obsahuje sextet s nulovým izomerní posunem a hyperjemným magnetickým polem asi 33 T.<sup>20</sup> Na pracovišti Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů na Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého v Olomouci jsou nanočástice železa vyráběny v redukční peci z přírodního ferihydridu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

Jedním z nejdůležitějších a také částečně limitujícím faktorem použití nanoželeza je jeho stárnutí neboli poměrně rychlá oxidace povrchu ve vodném

---

<sup>1</sup> Goethit je jedním z termodynamicky nejstabilnějších oxidů železa při pokojové teplotě a je tedy, buď původcem, nebo konečným produktem mnoha transformací. V krystalické podobě je goethit tmavě hnědý nebo černý, zatímco prášek je žlutý a zodpovědný za barvu mnoha hornin a zemin.<sup>7</sup>

prostředí a za přítomnosti vzduchu. Železo při kontaktu s vodou koroduje. Tento proces lze popsat reakcemi, oxidací železa a redukcí vodíkových iontů. Nulamocné železo je používáno v podzemních reaktivních bariérách při čištění kontaminovaných povrchových i podzemních vod. Mikroskopické částice ZVI se již běžně využívají při sanacích vod metodou in-situ degradace těchto částic. Stejným způsobem lze použít i NZVI.<sup>14,21</sup>



Rychlost degradace (stárnutí) NZVI závisí jednak na jeho konkrétních vlastnostech, jakými jsou – velikost, struktura, povlak, ale také na podmínkách vnějšího prostředí, a to zejména na pH, protože se předpokládá, že právě pH je nejvýznamnější proměnná v oxidačním procesu NZVI.<sup>22</sup>

Sarathy<sup>23</sup> zaměřil svoji pozornost na stárnutí nanočástic ZVI ve vodném roztoku. Výsledky studie ukazují, že reaktivita těchto nanočástic je nejvyšší mezi 0 až 2 dny expozice ve vodné fázi a poté postupně klesá. Tyto změny v reaktivitě souvisí s rychlou degradací obalové vrstvy nanočástic tvořené železitými oxidy během ponoření částic do vodní fáze a poté postupné formování vrstvy nové, tvořené nejčastěji magnetitem.<sup>23</sup>

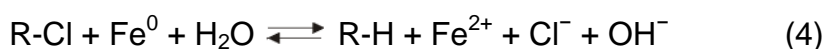
Při reakci ZVI s kyslíkem v půdním prostředí se tvoří  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  anebo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v závislosti na podmínkách oxidace<sup>24</sup>. Tvorba oxidů na povrchu má nežádoucí vliv na reaktivitu NZVI – stává se méně reaktivním. Proto se v suché formě NZVI nanočástice skladují v inertní atmosféře a z bezpečnostních důvodů bývají často ukládány v suspenzi. Ale i v této suspenzi mají tendenci reagovat. Nejčastějšími reagenty, v tomto případě oxidanty, mohou být kyslík, sulfáty, nitráty a voda.

## Způsoby využití NZVI

Působící činidlo je látka schopná redukovat oxidační stav kontaminantu, čímž dochází ke snížení jeho mobility, toxicity nebo přeměně na látku jinou. Chceme-li

aplikovat NZVI nanočástice na dané místo, je zapotřebí vmísit je do vody. Proto první skupina reakcí probíhá právě ve vodě, kde může reagovat se vzdušným kyslíkem, dusičnany a sírany. Samotnou redukcí vody vzniká plynný vodík. Tyto první reakce s vodou negativně ovlivňují další reaktivnost NZVI.<sup>25</sup>

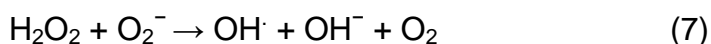
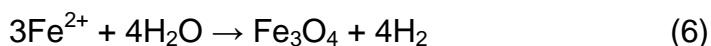
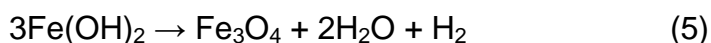
NZVI již bylo použito pro odbourávání celé řady anorganických i organických kontaminantů. Rickerby a Morrison<sup>26</sup> zjistili účinnost NZVI na perchloráty. Parbs a Birk<sup>27</sup> prokázali účinnost při odstraňování rozpuštěných kovů z roztoku. Zhang, coby průkopník této problematiky, v roce 2003 potvrdil žádoucí účinky na PCB (polychlorované bifenyly) a organochlorované pesticidy. Je publikováno mnoho prací o redukcí šestivalentního chrómu. Existuje mnoho dalších kontaminantů, pro které jsou potvrzeny kladné účinky NZVI. V souvislosti s NZVI je však brán největší zřetel na degradaci chlorovaných uhlovodíků, protože bývají častým „moderním“ kontaminantem a hlavně proto, že na konci degradační řady stojí relativně neškodné jednoduché uhlovodíky. Zde je základní schéma reakce:



Dalšími možnostmi aplikace jsou využití jejich katalytických, magnetických a mechanických vlastností. Používají se jako katalyzátory Fischer-Tropschovy syntézy uhlovodíků<sup>28</sup>, při výrobě uhlíkových nanotrubiček, v petrochemii, při výrobě magnetických kapalin nebo jako přísada v práškové metalurgii.<sup>29</sup>

### 2.3. Železo v oxidačním stavu II

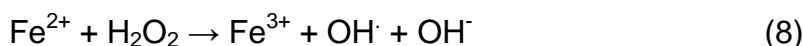
Oxidací ZVI vzniká stabilní forma železa Fe(II), která je většinou závislá na hodnotě pH a redoxním potenciálu. Ve vodném prostředí má Fe(II) omezenou stabilitu a je velmi citlivé na molekulární kyslík (O<sub>2</sub>).<sup>30</sup>



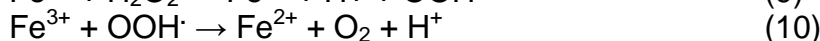
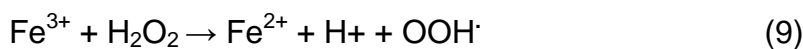
Za normálních podmínek se jedná o pomalou reakci, která není účinná v tvorbě značného množství hydroxylového radikálu. Dostatečné množství tohoto radikálu se však může tvořit cyklem Fentonovy reakce zahrnující oxidaci přechodných kovů, jako jsou železnaté nebo měďné ionty.<sup>31,32</sup>

### 2.3.1. Fentonova reakce

V roce 1894 objevil H.J.H. Fenton<sup>31</sup>, že železnatý ion katalyzuje oxidaci kyseliny jablečné peroxidem vodíku. Od té doby se kombinace soli železa a peroxidu vodíku, známého jako "Fentonova činidla" používá jako jeden z nejúčinnějších oxidačních anorganických látek.<sup>33</sup> Haber a Weissova hypotéza,<sup>34</sup> že Fentonova reakce se týká tvorby hydroxylových radikálů, jako hlavních oxidantů, byla prokázána mnoha technikami, včetně ESR (elektronová spinová rezonance) spektroskopie.<sup>35</sup> Obecný klasický postup přijatý pro oxidaci Fentonovým činidlem spočívá v přidání peroxidu vodíku do roztoku nebo suspenze aromatické látky v přítomnosti dvojmocných iontů železa.<sup>33</sup>



Vzniklé ionty  $\text{Fe}^{3+}$  mohou dále reagovat s  $\text{H}_2\text{O}_2$  a hydroperoxylovým radikálem, čímž dochází k regeneraci  $\text{Fe}^{2+}$ :



Díky její univerzálnosti a relativní nenáročnosti se pro Fentonovu reakci nabízí celé spektrum aplikací. Při čištění odpadních vod ji lze použít pro částečnou či úplnou oxidaci látek biologicky obtížně rozložitelných a toxických. Neopominutelnou výhodou Fentonovy reakce je také skutečnost, že pro ni koncentrace polutantů není limitující – lze takto čistit jak vody s nízkými koncentracemi znečištění, tak i koncentrované odpadní vody (CHSK > 5000 mg/l). Dokonce byly provedeny i studie jejího použití pro zlepšení odvodnitelnosti biologických kalů.<sup>36,37</sup>

## 2.4. Železo v oxidačním stavu III

Hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) Je nejstarším známým minerálem Fe a je velmi rozšířený hlavně v horninách a půdách. Je krvavě červený (řecky haima = krev), pokud je jemně strukturovaný, a černý nebo našedlý, když je hrubě krystalický. Hematit má strukturu korundu ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  hexagonální těsné uspořádání). Stejně jako goethit, je velice stabilní a často je produktem tepelně indukovaných transformací jiných krystalických forem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Hematit je důležitým barvivem a cennou rudou.

### 2.4.1. Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Magnetit je černý, kovově lesklý ferimagnetický minerál obsahující kationty  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ . Má inverzní spinelovou strukturu. Tato struktura je tvořena oktaedrickými ( $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ ) a tetraedrickými ( $\text{Fe}^{3+}$ ) pozicemi ve struktuře. Magnetit je důležitou železnou rudou. Společně s titanomagnetitem je odpovědný za magnetické vlastnosti skal. Tvoří se v některých typech organismů, ve kterých slouží jako pomocník při orientaci.

Při pokojové teplotě se jedná o silně ferimagnetický materiál.<sup>38</sup> Magnetit je charakterizován Curieovou a Verweyovou teplotou. Curieova teplota magnetitu je 850 K. Nad touto teplotou se stává magnetit paramagnetickým. Hodnota Verweyovy teploty pro objemový magnetit se pohybuje okolo 120 K a snižuje se s poklesem velikosti částic a mírou nestechiometrie magnetitu.<sup>39</sup> Verweyova teplota znázorňuje přechod z elektricky vodivého stavu do stavu izolantu. Pod Verweyovou teplotou se magnetit stává izolantem, nad ní se chová jako vodič.

Mössbauerovské spektrum ferimagnetického magnetitu je tvořeno dvěma subspektry - sextety, odpovídajícím pozicím atomů železa ve struktuře, a to tetraedrické a oktaedrické pozici. Pro superparamagnetický magnetit se v Mössbauerovském spektru objevuje jeden singlet a jeden dublet.



## Výroba magnetitu:

Existují dva základní způsoby jak vyrobit nanočástice magnetitu:

1. částečnou oxidací kationtů  $\text{Fe}^{2+}$  solným roztokem s  $\text{KNO}_3$  za alkalických podmínek při teplotě  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ;
2. srážením roztoku obsahujícího  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  ionty v poměru  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,5$ .<sup>40</sup>

### 2.4.2. Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

Maghemit je červenohnědý, ferimagnetický minerál, mající krystalickou strukturu stejnou jako magnetit, ale s tím rozdílem, že má nedostatečný počet kationtů. Maghemit také obsahuje kationty železa v tetraedrických a oktaedrických pozicích. Defekty jsou způsobeny přítomností vakancí kompenzujících výskyt pouze kationtů  $\text{Fe}^{3+}$ . Vakance náhodně obsazují oktaedrické pozice.<sup>41</sup> Ty kompenzují vzrůst kladného náboje při oxidaci magnetitu na maghemit.<sup>8</sup> Kubická inverzní spinelová struktura se dvěma podmřížkami a mřížkovým parametrem  $a$  v rozmezí  $8,33$  až  $8,38$  Å, dává vzorkům obsahujícím maghemit schopnost stát se magnetickými. Tato schopnost je typická pro ferimagnetické látky. Ultrajemné částičky maghemitu pod  $10$  nm vykazují superparamagnetismus. Tento jev je výsledkem soutěžení mezi anizotropní energií a teplotními fluktuacemi. Anizotropní energie je energetická bariéra oddělující snadné směry magnetizace. Udržuje magnetismus ve stabilním stavu. Při zmenšování částic se anizotropní energie stává srovnatelná s energií teplotních fluktuací. V superparamagnetickém stavu je magnetický moment velmi snadno ovlivněn již slabým vnějším magnetickým polem.<sup>3,42</sup>

Z důvodu teplotní nestability maghemitu je velmi těžké určit Curieovu teplotu. Její hodnota se pohybuje v rozmezí teplot  $820\text{ K}$ – $986\text{ K}$ .<sup>43</sup>

Pomocí Mössbauerovy spektroskopie je možné rozlišení tetraedrických a oktaedrických pozic u vzorků vykazujících dobrou krystalinitu a za použití nízkoteplotní Mössbauerovy spektroskopie, nebo měření mössbauerovských spekter ve vnějším magnetickém poli. Tyto pozice se v takto změřených spektrech zobrazují jako dva sextety.

## Výroba maghemitu:

Mezi nejčastěji využívané metody pro syntézu nanočástic maghemitu řadíme laserovou pyrolýzu, sol-gel metodu, aerosolní techniku, fyzikální metody (například mletí v kuličkovém mlýnku a depozice filmu), sonochemii, sprejovou pyrolýzu, mikroemulzní metodu a další.

## Použití Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

Maghemit, jak již bylo uvedeno výše, má největší aplikační potenciál ze všech polymorfů Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a má široké využití v různých odvětvích především v elektronice a medicíně. γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se uplatňuje v záznamových a informačních médiích, v magnetických „tekutinách“, v antikoročních ochranných barvách, v plynových senzorech, v magnetooptických zařízeních, v magnetokalorickém chlazení, jako kontrastní látky pro MRI (využití k rozlišení zdravé a nemocné tkáně), v magnetických separacích, v bioaplikacích, ke kontrolovanému transportu léků, v magneticky indukované nádorové léčbě (hypertermie-maghemit je součástí látky, která je vstříkována do okolí nádoru, ta se v reakci na střídavé magnetické pole ohřívá a tím ničí nádor).<sup>40</sup>

Magnetit je používán jako pigment barev, laků, a nátěrové hmoty, také v kosmetice, lékařství, jako UV filtry, katalyzátory, tlumiče, čidla, feritů, brusiva a v jiných odvětvích.<sup>44</sup>

## 2.5. Železo v oxidačním stavu IV

Železo v oxidačním stavu IV lze obecně připravit oxidací hexahydroželezitanů molekulárním kyslíkem v prostředí příslušného hydroxidu. Při teplotě 800-900 °C (rovnice 11) vznikají sloučeniny o složení M<sup>I</sup><sub>4</sub>Fe<sup>IV</sup>O<sub>4</sub> (Na<sub>4</sub>Fe<sup>IV</sup>O<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Fe<sup>IV</sup>O<sub>3</sub>).



Nejběžnější forma Fe(IV) - Na<sub>4</sub>FeO<sub>4</sub> (černý prášek) je rozpustná ve vodě a charakteristicky fialově zbarvená, díky přítomnosti Fe<sup>VI</sup>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> aniontů, vznikajících

nábojovou disproportionací Fe(IV) na Fe(VI) a Fe(III). Na<sub>4</sub>FeO<sub>4</sub> byl poprvé získán pomocí oxidace Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Na<sub>2</sub>O směsi v proudu O<sub>2</sub> při 700-900 °C.<sup>45</sup> Struktura Na<sub>4</sub>FeO<sub>4</sub> je charakterizována jako tří-dimenzionální síť izolovaných FeO<sub>4</sub> čtyřstěnnů spojených atomy. Krystaly Na<sub>4</sub>FeO<sub>4</sub> jsou silně hygroskopické a tohle chování lze sledovat pomocí Mössbauerovy spektroskopie.<sup>45</sup> Ve vodě se rozpadá (disproportionuje) na Fe<sup>III</sup> a Fe<sup>VI</sup> podle následující rovnice:



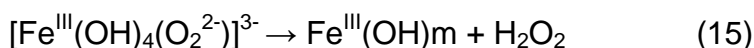
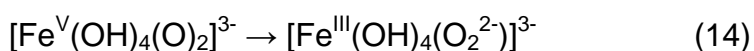
Následná hydrolyza Fe<sup>III</sup> pak dává amorfni Fe(OH)<sub>3</sub>, nebo FeO(OH).<sup>45</sup>

## 2.6. Železo v oxidačním stavu V

Železo v oxidačním stavu V je možné získat zahříváním Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s alkalickým oxidem v atmosféře kyslíku při 450 °C.<sup>46</sup>

V literatuře existuje několik příkladů syntézy solí železa s oxidačním stupněm (V). První příklad draselného železičnanu (K<sub>3</sub>FeO<sub>4</sub>) byl zaznamenán v roce 1950, kdy byl vyroben při zahřívání K<sub>2</sub>O a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za teploty 750-800 °C.<sup>47</sup> V pozdějších letech byly připraveny krystaly K<sub>3</sub>FeO<sub>4</sub> tak, že se ohřívá směs K<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a KFeO<sub>2</sub> po dobu několik dní při 350-470 °C.<sup>48</sup> Tento proces vedl k tvorbě černých krystalů K<sub>3</sub>FeO<sub>4</sub> dobré kvality. Zahříváním směsi K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> s Na<sub>2</sub>O na 450-600 °C vznikne směs K<sub>3</sub>FeO<sub>4</sub> a Na<sub>3</sub>FeO<sub>4</sub>. Sodná sůl může být také získána samostatně oxidací Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub> kyslíkem. Sůl Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub> byla získána zahříváním směsi Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> v dusíkové páře při 600 °C. V roztoku vzniká železičnan (V) redukcí železanu (VI).<sup>49,50</sup>

V silně alkalickém roztoku, se díky mechanismu popsanému rovnicemi (13) – (15) převede neprotonovaný Fe(V) (Fe<sup>V</sup>O<sub>4</sub><sup>3-</sup>) až na Fe(III).<sup>51</sup>

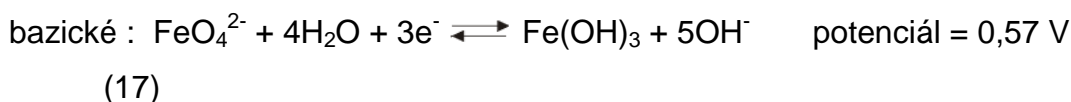
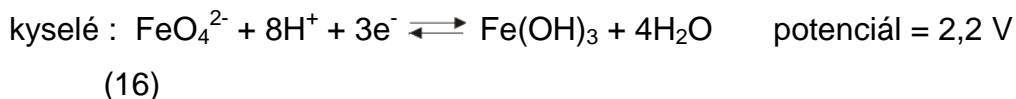


## 2.7. Železo v oxidačním stavu VI

Kolem [Fe(VI)] ( $K_2FeO_4$ ,  $Na_2FeO_4$ ) je teď velký rozruch, jelikož železo v této formě nepůsobí škodlivě na životní prostředí a má zároveň velmi silnou oxidační schopnost. Okyselením roztoku se šestimocné železo velmi rychle rozkládá. Oxidace sloučenin probíhá nejprve jednoelektronovým přechodem z Fe(VI) na Fe(V), následovaný přesunem dvouelektronovým na Fe(III) [Fe(VI)→Fe(V)→Fe(III)]. Dva po sobě jdoucí dvouelektronové přechody vedou ke vzniku Fe(II) [Fe(VI) → Fe(IV) → Fe(II)].<sup>52</sup>

Z vyšších oxidačních stavů je pouze Fe(VI) známé jako stabilní ve sloučeninách.<sup>49</sup> Je to silný oxidant, relativně stabilní ve formě soli. Redukční potenciál Fe(VI) je 2,20 V v kyselém a 0,57 V v zásaditém prostředí (rovnice 16, 17). Je tedy v kyselém prostředí silným a v zásaditém slabým oxidantem.<sup>53</sup>

Šestimocné železo se vyskytuje zpravidla ve formě oxoaniontu  $FeO_4^{2-}$  v zásaditém a neutrálním pH. Při těchto hodnotách pH je Fe(VI) relativně stabilní oproti jeho spontánnímu rozkladu v kyselém pH na Fe(III).<sup>54</sup>



### Metody přípravy Fe(VI):

Fe(VI) bylo objeveno již v 18 století, ale studie fyzikálních a chemických metod musela počkat, dokud na ní nepřišla v roce 1950 skupina spolupracovníků kolem Schreyera.<sup>55</sup> Dnes je možno připravit Fe(VI) třemi možnými způsoby: mokrou oxidací, suchou, a elektrolytickou metodou. Nejčastěji se připravuje sůl  $K_2FeO_4$ , jelikož je lehce synteticky připravená a stabilní oproti spontánnímu rozkladu na oxid železitý<sup>56</sup>

## Mokr  oxidace

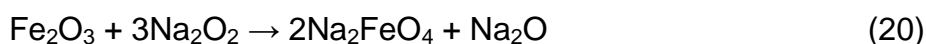
Oxidace oxidu  eleziteho pomocí koncentrovaného chlornanu sodného (NaClO, asi 18 procentního) v siln  bazick m prostred i vede ke vzniku Fe(VI) iontu (reakce 18), je to zároveň nejlepší metoda pro laboratorn  p ipravu Fe(VI).<sup>55,57</sup> Poté je sloučenina obsahující rozpu t n y Fe(VI) iont přečištěna přidáním nadbytku KOH, abychom dostali K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> (reakce 19).<sup>58</sup>



Touto metodou můžeme získat velmi  ist y (90 procentní)  elezan draseln y s předešlou rekrystalizací z 3M KOH. Tato připrava m  ovšem i p ar nevýhod. První je, že při pou it  koncentrovan  kyseliny chlorov  se uvoln j  jedovat  a nebezpe n  plyn y chloru. Za druh  je potřeba velice čistého činidla (NaOH, KOH), protože vznikající Fe(VI) iont m  že snadno rozložen na Fe(III) v přítomnosti i dokonce velmi malých nečistot (p echodn  kovy).<sup>57</sup>

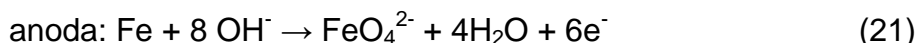
## Such  oxidace

Fe(VI) m  že také získáno reakcí v pevn  fázi oxidů železa (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) s oxidanty (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) za vysokých teplot a tlaku (reakce 20).<sup>59</sup> Dnes se tato metoda pou iv  pro recyklování množství odpadních oxidů v ocel zpracujících podnikách.<sup>60</sup>



## Elektrolýza

Vysoce  ist  Fe(VI) m  že vytvořeno, kd  se  ist   elezn  kovov  elektroda stává anodou v alkalick m roztoku. Reakce probíhající na povrchu elektrod jsou popsány rovnicemi (21), (22).   innost této metody je z visl  na hustotě proudu, slo en  anody, typu elektrod.<sup>61</sup> V sou asn  době se zkoumá, jak tuto výrobu praktikovat p r myslov  ve velk m.<sup>62</sup>



katoda:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

(22)

## Využití Fe(VI)

V oblasti čištění vody se široce využívá chemická oxidace a srážecí procesy. Prvními, kdo začal Fe(VI) využívat k těmto účelům byli Murmann a Robinson.<sup>63</sup> Dřívější studia oxidace vody pomocí Fe(VI) prokázaly, že lze efektivně vyčistit vodu od dusíku a síru obsahujících látek pomocí jejich selektivní oxidace na neškodné produkty<sup>64</sup>. Může též odstranit některé organické polutanty (benzen, fenol, naftalen...) <sup>65</sup>. Sylvester a jeho spolupracovníci dokázali, že Fe(VI) může dokonce efektivně odstranit trojmocný radioaktivní nerozpustný chrom z vody pomocí oxidace na rozpustný chromát.<sup>66</sup> V sanačních procesech je tedy brán jako oxidant šetrný k životnímu prostředí na rozdíl od běžných přechodných kovových oxidantů, jako jsou toxické chromáty, permanganáty a ruthenáty.<sup>57</sup> Může oxidovat primární i sekundární alkoholy na ketony a aldehydy, a primární aminy na aldehydy ve vodném i nevodném prostředí.<sup>67</sup> Je použitelný jako víceúčelová chemikálie k čištění vody ve formě koagulátu, dezinfekce, antifoulantu (odstranění nežádoucích biologických adsorbentů).<sup>64</sup>

Fe(VI) má také potenciál jako elektrochemický zdroj energie. Bylo zjištěno, že „super železná baterie“ používající Fe(VI) katodu, má vyšší kapacitu na katodě a větší kapacitu než běžné alkalické baterie.<sup>68</sup> Katody pro tyto železné baterie mají o 50 % vyšší kapacitu energie než běžné baterie.  $\text{MnO}_2$  je nahrazeno na katodě  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  a  $\text{BaFeO}_4$ . Zinková anoda zůstává stejná. <sup>62, 69</sup>

## 2.8. Mössbauerův jev

Mössbauerův jev byl objeven v roce 1958 německým fyzikem Rudolfem Ludwigem Mössbauerem (narozen v roce 1929), který za něj získal v roce 1961 Nobelovu cenu.

V případě volného atomu (jádra) dojde při emisi gama kvanta k zpětnému odrazu. Vlivem zpětného rázu se v důsledku platnosti zákona zachování energie a hybnosti mění vlnová délka emitovaného záření. Mezi jádrem a okolními elektrony dochází k tzv. hyperjemným interakcím, které odrážejí změny v elektrických a magnetických vlastnostech, geometrické struktuře a mřížkových vibracích studovaného materiálu. Hyperjemné interakce, které je schopna Mössbauerova spektroskopie postihnout, ovlivňují energii jaderných hladin.<sup>70</sup>

Mössbauerův jev je založen na bezdrazové rezonanční emisi a absorpci  $\gamma$  fotonů jádrem. Dvě identická jádra jsou nezbytná k tomu, abychom mohli sledovat Mössbauerův jev. Pokud je atomové jádro vázáno v krystalové mříži pevné látky, odrazová energie je absorbována do krystalové mříže a pravděpodobnost pozorování Mössbauerova jevu je dostatečná, abychom mohli reálně Mössbauerova spektra měřit. V důsledku hyperjemných interakcí jsou hladiny energie v jádře posunuty či rozštěpeny. Při měření Mössbauerových spekter je tedy nutné tyto změny energií kompenzovat, a to dopplerovskou modulací dopadajících gama fotonů. V případě transmisní geometrie se dopplerovské modulace dosahuje pohybem mössbauerovského zářiče vůči vzorku (absorbéru). Detektor záření gama je umístěn za vzorkem a detekuje intenzitu záření gama, které vzorkem projde. Změřené transmisní Mössbauerovo spektrum pak představuje závislost intenzity záření gama prošlého vzorkem (absorbérem) na dopplerovské rychlosti pohybu zářiče vůči vzorku. Transmisní Mössbauerovo spektrum má tedy píky orientované směrem dolů.<sup>71, 72</sup>

Mössbauerova spektroskopie se nejčastěji realizuje na izotopu  $^{57}\text{Fe}$ , jehož přirozený obsah je asi 2,3 %.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerova spektroskopie nám poskytuje prostřednictvím hyperjemných parametrů detailní informace o krystalové struktuře a magnetismu železo obsahujících materiálů, včetně amorfních a nanokrystalických. Mössbauerova spektroskopie je prvkově selektivní a je citlivá na rozlišení oxidačních a spinových stavů železa a je proto vhodnou technikou pro charakterizaci např. oxidů železa nebo sloučenin s vyššími oxidačními stavy železa. Je možné charakterizovat i vzorky s relativně malým zastoupením atomů železa.<sup>73,74</sup>

Navíc tato technika umožňuje určení kvantitativního zastoupení jednotlivých železo obsahujících fází či neekvivalentních strukturních pozic atomů železa v pevných vzorcích. Další výhodou je vysoká citlivost k lokálnímu okolí atomů Fe v krystalové mřížce, nedestruktivnost a neposlední řadě možnost *in-situ* sledování vybraných chemických reakcí.<sup>75</sup>

Tato jedinečná metoda také poskytuje hodnotné informace z šířky spektrálních čar, jejich relativních intenzit, asymetrie spektra, a v neposlední řadě také ze závislosti hyperjemných parametrů na teplotě a vnějším magnetickém poli.<sup>70,76</sup>

Magnetické hyperjemné interakce byly nejprve pozorovány Poundem a Rebkou v roce 1959,<sup>77</sup> a chemický isomerní posun a kvadrupólové interakce pozorovali Kistner a Sunyar v roce 1960.<sup>78</sup> Na první pohled rychlý rozvoj Mössbauerovy spektroskopie v tehdejší době se zdá zvláštní, ale je třeba si uvědomit, že většina základní teorie byla již dostupná. Praktické aplikace tohoto měření by byly omezeny, kdyby nebylo možné energii jaderných stavů slabě ovlivnit chemickým prostředím. Díky vysokému rozlišení energie  $\gamma$ -záření je tedy možné detekovat tyto extrémně jemné efekty. Existují tři hlavní hyperjemné interakce. Jedná se o:

a) *Monopolní interakce* vedoucí k chemickému isomernímu posunu ( $\delta$ ) je důsledkem elektrostatické interakce mezi s elektrony a atomovým jádrem. Vede k posunu mössbauerovské spektrální čáry. S ohledem na stínící efekt valenčních elektronů v atomovém obalu nám izomerní posun poskytuje informaci o oxidačním a spinovém stavu či koordinaci (např. tetraedrická vs. oktaedrická).

b) *Kvadrupólová interakce* vedoucí ke kvadrupólovému štěpení  $\Delta E_Q$  je interakcí mezi jaderným kvadrupólovým momentem a gradientem nehomogenního elektrického pole v atomovém obalu. Vlivem interakce dochází k rozštěpení energetických hladin jádra na dvě podhladiny a ve spektru je tedy pozorován dublet. Vzdálenost spektrálních čar dubletu v jednotkách mm/s dává hodnotu kvadrupólového štěpení. Kvadrupólové štěpení je citlivé ke koordinaci atomů a zejména k odchýlkám od ideální kubické symetrie v krystalové mříži. Kvadrupólové štěpení tedy odráží míru symetrie nejbližšího okolí mössbauerovského jádra, popř. výskyt krystalograficky a magneticky neekvivalentních pozic.<sup>75</sup>



c) *Magnetická dipólová interakce* je interakcí mezi magnetickým dipólovým momentem jádra a magnetickým polem vně jádra. Přitom magnetické pole může být vnitřní (vlivem nepárových elektronů) nebo vnější. Výsledkem je Zeemanovo štěpení hladin energie v základním a excitovaném stavu. S přihlédnutím k výběrovým pravidlům dostáváme pro  $^{57}\text{Fe}$  celkem 6 spektrálních čar. Interakce je kvantifikována pomocí hyperjemného magnetického pole  $B_{\text{hf}}$ , které se dá přímo stanovit ze vzdálenosti první a šesté spektrální čáry naměřeného sextetu. Hyperjemné magnetické pole nám dává informaci o magnetickém chování materiálu, pochopení doménové struktury materiálů, popř. určení magnetické anizotropie.<sup>75</sup>

Z teplotní závislosti lze stanovit teploty magnetických přechodů. Doporučuje se však kombinace s magnetometrií, která poskytuje informaci o makroskopickém magnetismu studovaného materiálu (např. hodnoty magnetizace, typ magnetismu apod.).

Všechny tři uvedené hyperjemné interakce mohou být pozorovány současně a příslušným způsobem se odráží v naměřeném spektru. Pokud jde o kombinaci kvadrupólové a magnetické hyperjemné interakce, dochází k posunu prostředních čtyř spektrálních čar vůči krajním dvěma.<sup>76</sup>

### **Praktické využití $^{57}\text{Fe}$ Mössbauerovy spektroskopie**

Nejčastěji je Mössbauerova spektroskopie využívána jako prostředek fázové analýzy. Výhodou je prvková selektivita umožňující identifikovat a kvantifikovat zastoupení železo obsahujících pevných fází, a to včetně amorfních a nanokrystalických. Typickými oblastmi využití jsou identifikace minerálů a určování fázového složení vzorků v geologii, fázová analýza vzorků v metalurgii, identifikace korozních produktů, charakteristika povrchových vrstev materiálů a další. Vzhledem k velké rozlišovací schopnosti metody (detekční limit je asi 3 % plochy spektra) je možno ji mimo jiné využít k posouzení strukturních defektů, například při studiu radiačního poškození konstrukčních materiálů v jaderné energetice. V případě magnetických vzorků je možno sledovat texturu, například u válcovaných materiálů.<sup>79</sup> V rámci této diplomové práce Mössbauerova spektroskopie dává informace o chemických formách železo obsahujících sloučenin včetně valenčních a spinových

stavů atomů železa, popř. je možné rozlišit různé pozice atomů železa v krystalové mříži.

## 2.9. SEM (skenovací elektronová mikroskopie)

SEM je velmi cennou pomůckou pro pozorování vyleštěných, naleptaných a reliéfních vzorků. Velkou výhodou oproti transmisní elektronové mikroskopii (TEM) je možnost pozorovat 3D obraz s vysokou hloubkou ostrosti. Obraz v SEM vzniká bod po bodu, řádek po řádku skenováním povrchu vzorku. SEM je široce využívána rovněž ke zkoumání lomových ploch porušených kovových výrobků a k odhalování příčin těchto porušení.

Rozsah zvětšení používaných v SEM se pohybuje v rozmezí od 5 až po 600 000x. Maximální hodnota zvětšení SEM je současně rovna velikosti jeho užitečného zvětšení. Rozlišovací mez SEM závisí především na průměru stopy fokusovaného elektronového svazku na povrchu preparátu. Zdrojem elektronů (elektronové dělo) je např. žhavené wolframové vlákno. U nejběžnějších přístrojů s wolframovou přímo žhavenou katodou se rozlišovací mez pohybuje v rozmezí 10 až 15 nm. V novějších typech výkonných SEM se používají autoemisní elektronové trysky, které mají mnohem menší průměr katody. Tyto typy SEM pak umožňují dosáhnout rozlišovací meze až 1 nm.<sup>80</sup>

V každém bodě rastrování vznikají signály sekundárních a odražených elektronů, které jsou zachycovány detektory a elektronicky zpracovány. Body se silnými signály elektronů jsou na vyhodnocovací obrazovce mikroskopu zobrazeny jako světlá a se slabými jako tmavá místa. Vzniká také kontrast, díky kterému jsme schopni pozorovat mikrostrukturu materiálu.

Intenzita signálu sekundárních elektronů závisí především na sklonu povrchu vzorku vzhledem k primárnímu svazku. Místa s různým sklonem se projeví různým jasem. Proto lze v režimu sekundárních elektronů získat tzv. topografický kontrast.

Intenzita odražených elektronů závisí na atomovém čísle přítomných prvků. Proto v režimu odražených elektronů vzniká spíše materiálový kontrast (různě intenzivně zbarvená místa odpovídají různému chemickému složení materiálu).<sup>81</sup>

## 2.10. Měření specifické plochy povrchu částic (BET)

Pokud je plyn nebo pára (adsorptiv) v kontaktu s pevnou látkou (adsorbent), může dojít k přilnutí molekul plynu na povrchu materiálu. Adsorpcí nazýváme jev, kdy molekuly plynu vstupují nebo se rozpouštějí v pevné látce. V případě, že zůstávají na povrchu adsorbentu, mluvíme o adsorpci (zmíněném přilnutí) a molekuly plynu zachycené na povrchu nazýváme adsorbát. Adsorpce (fyzisorpce) je fyzikální jev probíhající za všech teplot a tlaků, měřitelnou se však stává jen za velmi nízkých teplot. Měření se proto obvykle provádí za teploty varu kapalného dusíku za atmosférického tlaku ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Fyzisorpce je způsobena Van der Waalsovými silami, které jsou relativně slabé.<sup>82</sup>

Molekuly adsorbátu si zachovávají svou chemickou identitu. Základem měření adsorpce plynů na povrchu pevných látek je stanovení adsorpční izotermy, tj. závislosti adsorbovaného množství plynu na rovnovážném tlaku. Nejprve je vzorek zbaven povrchových kontaminací zahříváním ve vakuu. Po vyčištění povrchu a ustálení teploty jsou postupně k měřené látce přidávány malé dávky plynu. Měří se množství plynu, které se adsorbuje na povrchu. Při vytvoření molekulární monovrstvy lze podle BET teorie vypočítat měrný povrch ze znalosti plochy, kterou zaujímá jedna molekula, a z počtu adsorbovaných molekul. Další adsorpce vede k tvorbě multivrstev a z adsorpční izotermy lze určit distribuci velikostí pórů. Po úplném zaplnění pórů lze ze znalosti hustoty adsorbátu vypočítat celkový objem pórů. Vyhodnocením hystereze na záznamu adsorpční a desorpční části izotermy můžeme určit tvar pórů.<sup>83</sup>

Tuto metodu vymysleli Stephen Brunauer, Paul Emmett a Edward Teller v roce 1938.<sup>84</sup> jako adsorbent se používá  $\text{N}_2$ , je nejběžnější metodou, pomocí níž se měří plochy povrchů oxidů železa. BET vyžaduje, aby byl vzorek předem vysušen a odplyněn, aby se zbavil adsorbované vody. Tato metoda zahrnuje měření míry adsorpce  $\text{N}_2$  (o teplotě 77 K) na odplyněné pevné látce jako funkce relativního tlaku  $p/p_0$ .  $p$  je parciální tlak adsorbátu a  $p_0$  je rovno tlaku páry.

$\text{N}_2$  je poměrně veliká molekula, a není proto schopna vstoupit do malých pórů. Nemůže být tedy použita pro plochu povrchu menší než  $1\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Na tyto povrchy se použije  $\text{H}_2\text{O}$ , či  $\text{Ar}$ .<sup>85</sup>

## 3. Experimentální část:

### 3.1. Chemikálie:

$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Penta),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Penta),  $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$  [(Sigma Aldrich; 92,0 % Fe(VI); 8 % Fe(III)], ZVI ( $\text{Fe}^0$ ),  $\text{Na}_4\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4$  (86,5 % Fe(IV)- $\text{Na}_4\text{FeO}_4$ ; 13,5 % Fe(IV)  $\text{Na}_2\text{FeO}_3$ ),  $\text{K}_3\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}_4$  (70,1 % Fe(V) –  $\text{K}_3\text{FeO}_4$ ; 29,9 % Fe(III)– $\text{KFeO}_2$ ), (poslední 3 zmíněné sloučeniny byly připraveny v laboratořích Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů v Olomouci),  $\text{NaBH}_4$  (Sigma Aldrich).

### 3.2. Experimentální vybavení:

Pro měření za nízkých teplot byl použit  $^{57}\text{Fe}$  transmisní Mössbauerův spektrometr MS96 (D) s pohyblivým zářičem (obsahujícím  $^{57}\text{Co}$ ). Tento spektrometr obsahuje chladicí systém (Janis CCS-850) s uzavřeným cyklem. Je navržen pro provoz od 15 do 300 K. Měření bylo provedeno při teplotě 100 K, v rozsahu rychlostí 4 nebo 10 mm/s.

Mössbauerův spektrometr MS96 (A) pracuje převážně při pokojové teplotě (je možné měřit i ve vysokých teplotách do 1000 °C). Měření bylo provedeno při teplotě 297,15 K v rozsahu rychlostí 4 nebo 10 mm/s.<sup>86</sup>

BET Sorptomatic 1990 - tento přístroj se používá k fyzisorpčním měřením pro určení specifické plochy povrchu a distribuce velikosti mikropórů a mezopórů porézních materiálů užitím inertních plynů jako  $\text{N}_2$ , Ar. Pro měření všech vzorků v rámci diplomové práce byl využíván dusík. Specifickou plochu povrchu lze měřit od hodnoty 0,2  $\text{m}^2/\text{g}$  (podle vzorku), horní limit není stanoven. Objem pórů je měřitelný od 0,0001  $\text{cm}^3/\text{g}$ , průměr mikropórů od 0 do 2 nm, průměr mezopórů v rozsahu od 2 do 50 nm.

Při nedostatečném množství vzorku byl použit novější typ přístroje BET autosorb IQ, fungující na stejném principu jako Sorptomatic 1990.

SEM (Skenovací elektronový mikroskop)

Ke zjištění morfologie jednotlivých vzorků byl použit skenovací elektronový mikroskop typu Hitachi Su-6600, který měří v rozsahu urychlovacího napětí 0,5-30 kV, zkoumaný vzorek je schopen zvětšit 30-600000x, při možném rozlišení až 2 nm.

### 3.3 : Provedení experimentů

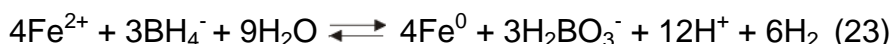
Pro měření za pokojových teplot probíhala příprava vzorků tímto způsobem: Fe(II,III) nejsou na vzduchu příliš reaktivní, proto je bylo možné navázat na analytických vahách v přítomnosti kyslíku. Vysoce nestálé Fe(0,IV,V,VI) byly naváženy v rukavicovém boxu, tzn. v inertní atmosféře.

První experimenty byly prováděny jako reakce vyšších oxidačních stavů železa s vodou. Bylo sledováno, co se stane po přidání deionizované vody (20  $\mu$ l) postupně ke třem různým vzorkům Fe(IV), Fe(V) a Fe(VI) (vždy 15 mg), které byly ihned po slítí po 1 sekundě zamrazeny v porcelánové misce naplněné kapalným dusíkem. Toto zamražení bylo provedeno z důvodu okamžitého zastavení reakce, protože tyto oxidační stavy Fe(IV,V,VI) jsou na vzduchu (i ve vodě) vysoce reaktivní. Tímto experimentem se tedy zjistilo, kolik původního železa bez přítomnosti jiných sloučenin se bezprostředně po interakci s vodou zoxiduje/zredukuje a na jaký produkt. Poté bylo cílem zjistit, jak tyto reakce dále probíhají. Obdobně byly tedy provedeny tyto tři experimenty zamražením v dusíku po pěti minutách reakce Fe(IV), Fe(V) a Fe(VI) s deionizovanou vodou. Výsledný produkt každé reakce byl přenesen do speciální malé formičky (držáku vzorku), která se používá pro měření nízkoteplotní Mössbauerovy spektroskopie. Tato formička se našroubovala pod stálým chlazením dusíkem na konec tyče, která se po připevnění vzorku a po vytažení z dusíku ihned zasouvá do kryostatu. Měření se provádí za nízké teploty v přítomnosti dusíku ( $T = 100$  K), většinou po dobu tří dnů.

Dalším cílem bylo zjistit, jestli je rozdíl při reakci dvojmocného železa ve formě  $\text{FeSO}_4$  a  $\text{FeCl}_2$ , při reakci s vyššími oxidačními stavy železa Fe(V) a Fe(VI). Nejprve bylo naváženo v inertní atmosféře rukavicového boxu do zkumavky (60 ml objem) s uzávěrem, na kterém bylo septum, 2x500 mg Fe(VI) a Fe(V) (celkově 4 zkumavky).

Dále byly do každé zkumavky pomocí injekční stříkačky přes septum přidány železnaté soli. Na přípravu těchto roztoků bylo vždy použito 60 ml deionizované H<sub>2</sub>O, ve které bylo rozpuštěno 500 mg FeSO<sub>4</sub>, respektive FeCl<sub>2</sub>. Tyto čtyři roztoky byly ponechány spolu hodinu reagovat a po této hodině byly kvantitativně převedeny do jiné zkumavky bez septa již za přístupu kyslíku. Následovně byly roztoky umístěny do centrifugy, aby došlo k sedimentaci Fe sraženiny na dně zkumavky. Zkumavky byly ponechány v centrifuze po dobu 10 minut, při 10000 rpm. Po úspěšné sedimentaci byly zkumavky vyjmuty, voda opatrně odlita pryč a vzniklé usazeniny byly v těchto zkumavkách přesunuty do exsikátoru napojeného na vakuovou pumpu, aby došlo k důkladnému vysušení vzorku. Vzorky se důkladně vysušily asi během 1-2 dnů. Poté byly z exsikátoru vyjmuty a mohly být připraveny na mössbauerovská měření. Příprava vzorků pro mössbauerovské měření probíhala podle následujícího postupu. Nejprve byla usazená sraženina rozmělněna na prášek v třecí misce s tloučkem, a poté naváženo 15 mg, které bylo zabaleno v papírku do formy malého čtverečku, který se ještě celý obalil kolem dokola parafilmem. Tímto způsobem připravený vzorek bylo již možné dát na měření odbornému personálu.

Vyzkoušena byla také laboratorní příprava nulamocného železa. Syntézu lze provést tak, že se použije borohydrid sodíku jako redukční činidlo. NaBH<sub>4</sub> (0,2 M, 80 ml) bylo přidáno do FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (0,1 M, 20 ml) roztoku. (Rovnice 23)



Roztok tetrahydridoboritanu sodného byl pomalu přidáván do síranu železnatého za intenzivního míchání (~ 400 otáček za minutu) a chlazení. Vytvořené nanočástice železa se shromažďovaly na dně a po stranách kádinky. Tyto nanočástice byly pomocí magnetu odseparovány na filtrační papír, poté byl tento produkt přenesen do zkumavky s uzávěrem a aby došlo k vysušení vzorku, ponechán po dobu 1-2 dnů opět v exsikátoru.<sup>20</sup>

Takto laboratorně připravené železo bylo využito pro jiné experimenty, zde byla pouze vyzkoušena praktická realizace jeho přípravy. Pro experimenty popsané v mé diplomové práci bylo využíváno ZVI připravené v peci (RCPTM) odborným personálem.

Takto připravené ZVI bylo postupně smícháno s jednotlivými sloučeninami všech známých oxidačních stavů Fe ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ ). Celkem bylo připraveno 6 zkumavek (60 ml), do kterých bylo naváženo vždy 100 mg dané látky a 100 mg ZVI a přidáno 60 ml vody. Tyto dvě látky byly ponechány spolu za stálého míchání hodinu reagovat, poté přemístěny do centrifugy (10000 rpm, 10 minut) a vzniklé usazeniny vysušeny v exsikátoru po dobu 1-2 dnů. Následovně byly z těchto usazenin připraveny práškové vzorky pro Mössbauerovu spektroskopii. Každá usazenina byla rozmělněna na prášek v třecí misce s tloučkem, a poté bylo naváženo 15 mg, které byly zabaleny v papírku do formy malého čtverečku, který byl ještě celý obalen kolem dokola parafilmem.

Vzorky, které byly měřeny za pokojové teploty (tedy všechny kromě kapitoly 4.1 s nízkoteplotním mössbauerovským měřením), nebyly tedy příliš reaktivní na vzduchu, byly sledovány pod skenovacím elektronovým mikroskopem ve zvětšení cca 25 000-100000x. Do tohoto přístroje stačí velmi malé množství práškového vzorku (asi na špičku špachtle) a metoda je nedestruktivní. Toto množství vzorku bylo pomocí oboustranné lepící izolepy přeneseno na hliníkový terčík. Ten byl poté zasunut přímo do vakuované komory uvnitř mikroskopu.

Pro analýzu plochy povrchu vzorku (BET) byly použity pouze ty vzorky, které nereagují prudce za přístupu vzduchu za pokojové teploty. Vysušené sloučeniny Fe byly vždy rozmělněny v třecí misce pomocí tloučku, a kvantitativně převedeny do Eppendorfovy uzavíratelné baňky. Tímto způsobem připravený vzorek byl předán odbornému personálu obsluhujícímu přístroj. Jako adsorbent byl použit plynný dusík. Vzorky byly při sorpci odplyňovány při 78 K po dobu 150 minut.

## 4. Výsledky a diskuse:

### 4.1. Reakce vyšších oxidačních stavů železa (IV,V,VI) s deionizovanou vodou

Pro sledování kinetiky a mechanismu reakcí jednotlivých vyšších oxidačních stavů Fe byla použita nízkoteplotní Mössbauerova spektroskopie, kdy vzorky byly po jisté krátké době (1 s, 5 min) zamrazeny v kapalném dusíku

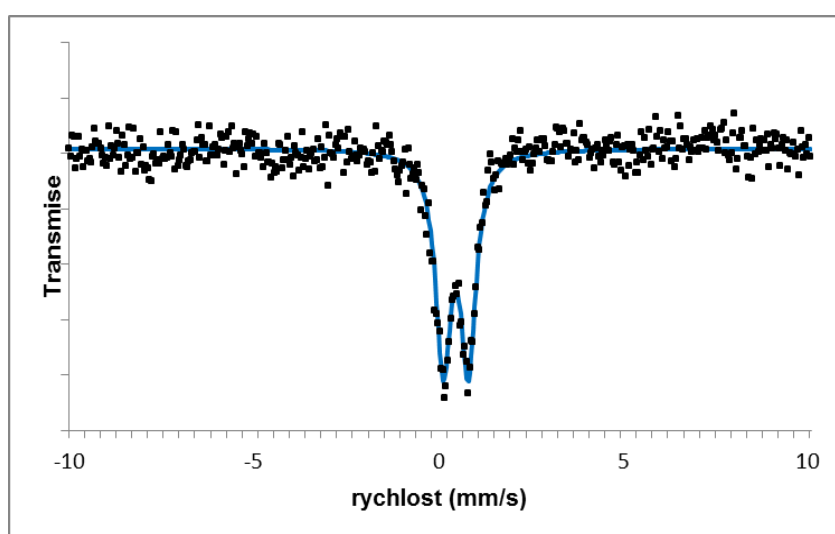
#### **4.1.1. Reakce vyšších oxidačních stavů železa s deionizovanou vodou - zamražení po 1 sekundě**

Je známo, že reakce sloučenin s vyššími oxidačními stavy železa s vodou jsou obecně velmi rychlé, a proto byla reakce  $\text{Na}_4\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4$  zastavena zamražením vzorku pomocí tekutého dusíku po 1 s. Chtěl jsem zjistit, v jakou formu (meziprodukty) jednotlivé oxidační stavy Fe v rámci počáteční fáze reakce přecházejí a v jaké míře, předtím než dojde k chemické rovnováze a úplnému spotřebaování výchozích látek. Pomocí nízkoteplotní Mössbauerovy spektroskopie se podařilo zjistit, že za tuto dobu se Fe(IV) kompletně zredukovalo na paramagnetickou či superparamagnetickou formu Fe(III), prezentovanou dubletovým Mössbauerovým spektrem s hyperjemnými parametry (izomerním posunem v mm/s, typem vazby, kvadrupólovým štěpením v mm/s a šířkou čáry v mm/s]. Hodnota izomerního posunu je 0,43 mm/s. Spadá tedy do oblasti v rozmezí 0,3 – 0,5 mm/s a z literatury tedy víme, že se jedná o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v oktaedrické pozici. Relativně nízká hodnota pološířky spektrální čáry (0,5 mm/s) pak vypovídá o úzké distribuci velikosti částic.<sup>87</sup> Hodnota kvadrupólového štěpení je 0,68 mm/s, což odpovídá trojmocnému železu v superparamagnetickém stavu (v případě superparamagnetického  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  leží hodnota kvadrupólového štěpení v intervalu 0,65 až 0,75 mm/s,<sup>88</sup> já ovšem nevím, zda jde o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nebo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , k tomuhle zjištění by bylo potřeba nízkoteplotního Mössbauerova měření, které jsem ovšem z důvodu vytížení přístroje pro komerční účely neprovedl). Že je tato látka superparamagnetická se vztahuje pouze pro charakteristickou dobu měření  $10^{-7}$  s při pokojové teplotě pomocí Mössbauerova spektrometru. Naproti tomu při měření užitím magnetometru (SQUID) by se s ohledem na o mnoho řádů



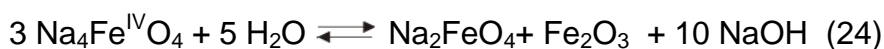
vyšší charakteristickou dobu měření (jednotky až desítky sekund) látka nemusela jevit jako superparamagnetická.

V obr. 1 lze pozorovat jako černou křivku experimentální body (celkový fit), modrá křivka značí vzniklé trojmocné Fe (dublet). Mössbauerovské spektrum je složeno pouze z dubletové složky bez náznaku jakékoliv magneticky rozštěpené složky. Přítomnost dubletu indikuje superparamagnetický stav vzorku trojmocného železa.<sup>88</sup> Již po tak krátké době veškeré čtyřmocné železo zreagovalo na trojmocné, proto jsem další experimenty s delší dobou reakce Fe(IV) s vodou dále neprováděl.



**Obr. 1:** Mössbauerovo spektrum ( $T = 100 \text{ K}$ ), reakce  $\text{K}_4\text{FeO}_4$  s  $\text{H}_2\text{O}$  zastavená po 1s.

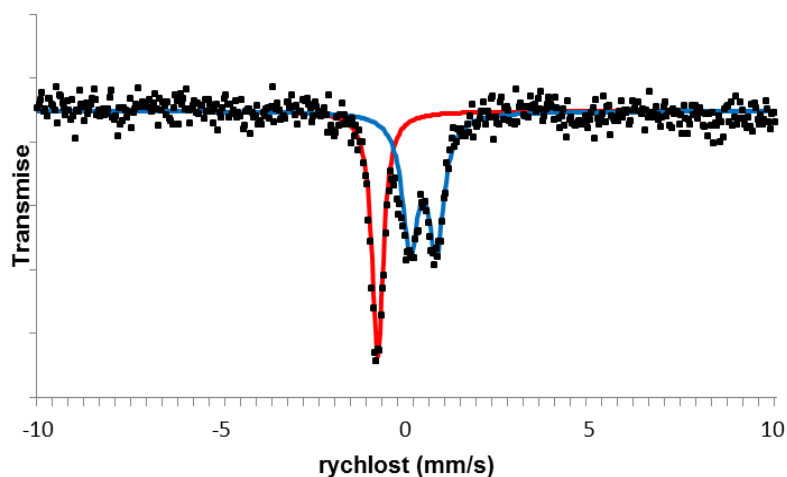
**Pravděpodobný průběh reakce při ustálení rovnováhy:**



Po zmražení v dusíku a tedy zastavení reakce  $K_3FeO_4$  s  $H_2O$  po jedné sekundě se nám část pětimocného železa zoxidovala na vyšší oxidační stupeň Fe(V) (41 at% Fe). Odpovídající singletové spektrum je v Obr. 2 zobrazeno modrou barvou. Isomerní posun je roven  $-0,79$  mm/s a kvadrupólové štěpení je přibližně rovno 0, což poukazuje na sférickou symetričnost elektronové hustoty náboje okolo atomu železa.<sup>89</sup>

Z Obr. 2 je zřejmé, že Fe(V) fáze se z větší části zredukovala v přítomnosti vody na Fe(III) (60 at% Fe), reprezentované modrým dubletem. Izomerní posun Fe(III) ( $0,44$  mm/s) spadá do intervalu od  $0,30$  do  $0,50$  mm/s a jedná se tedy o oktaedrickou koordinaci atomů železa.<sup>89</sup> Hodnota kvadrupólového štěpení je  $0,72$  mm/s, což odpovídá trojmocnému železu v superparamagnetickém stavu (v případě superparamagnetického  $\gamma-Fe_2O_3$  leží hodnota kvadrupólového štěpení v intervalu  $0,65$  až  $0,75$  mm/s).

Mohl jsem tedy provést další měření po 5 minutách zamražení této reakce, ovšem nebyl k dispozici již tento vzorek  $K_3FeO_4$ , ale pouze jiný o jiné čistotě. Pokus jsem tedy již neprovedl.



**Obr. 2:** Mössbauerovo spektrum ( $T = 100$  K), reakce  $K_3FeO_4$  s  $H_2O$  zastavená po 1s

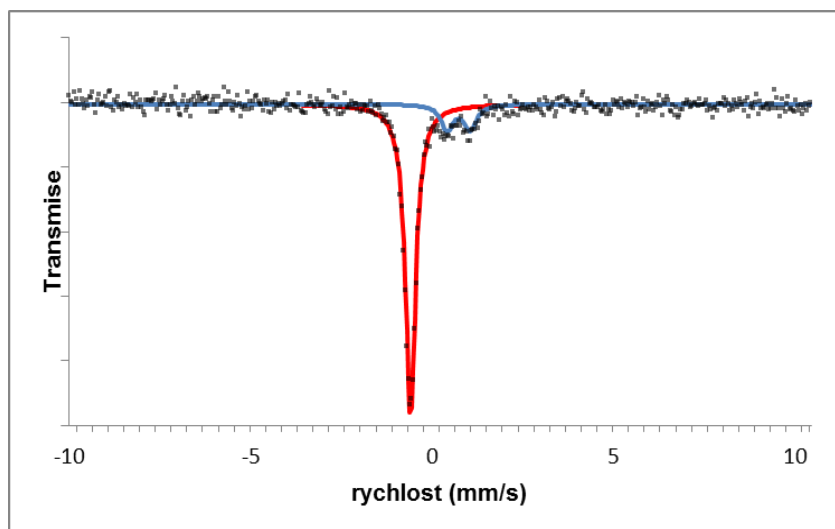
**Pravděpodobný průběh reakce při ustálení rovnováhy:**



**Tabulka 1:** Parametry vyhodnoceného Mössbauerova spektra a přiřazení železo obsahujících fází ve vzorku získaném reakcí  $K_3FeO_4$  s  $H_2O$  zastavené po 1 s :

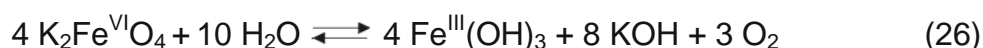
Typ spektra	Fáze	Atomová procenta Fe $\pm 2 \%$	Izomerní posun (mm/s) $\pm 0,01$	Kvadrupólové štěpení (mm/s) $\pm 0,01$	Šířka čáry (mm/s) $\pm 0,01$
singlet	$K_3FeO_4$	41	-0,79	0	0,37
dublet	$Fe_2O_3$	59	0,44	0,72	0,50

$K_2FeO_4$  v reakci s vodou, kdy došlo k zamražení po 1 s, (viz obr. 3) prakticky nezreagovalo. Zredukovalo se jen z asi 16 at% Fe na trojmocné železo, v grafu znázorněné jako modrý dublet (5 – 10 at % Fe(III) mohlo být ve vzorku přítomno již před provedením experimentu). Díky hyperjemným parametrům (izomernímu posunu, atomových procent Fe - obdobné hodnoty jako u obr. 2) jsem dospěl k tomu, že po této reakci zůstalo stále 84 at% Fe šestimocného železa ve své původní singletní formě (červená křivka). Proto jsem přistoupil k experimentu s delší reakční dobou (5 minut).



**Obr. 3:** Mössbauerovo spektrum ( $T = 100 \text{ K}$ ), reakce  $K_2FeO_4$  s  $H_2O$  po 1 s

**Pravděpodobný průběh reakce při ustálení rovnováhy:**

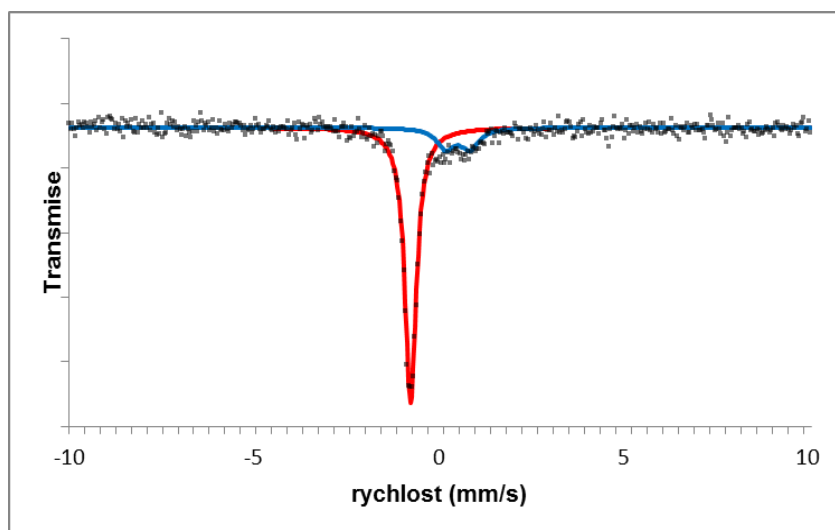


**Tabulka 2:** Parametry vyhodnoceného Mössbauerova spektra a přiřazení železo obsahujících fází ve vzorku získaném reakcí  $K_2FeO_4$  s  $H_2O$  zastavené po 1 s :

Typ spektra	Fáze	Atomová procenta Fe $\pm 2\%$	Izomerní posun (mm/s) $\pm 0,01$	Kvadrupólové štěpení (mm/s) $\pm 0,01$	Šířka čáry (mm/s) $\pm 0,01$
singlet	$K_2FeO_4$	84	-0,80	0	0,33
dublet	$Fe_2O_3$	16	0,50	0,62	0,40

#### 4.1.2. Reakce vyšších oxidačních stavů železa s deionizovanou vodou zamražená po 5 minutách

Reakci  $K_2FeO_4$  s  $H_2O$  za normálních podmínek (obr. 4) jsem pomocí zamražení sloučeniny v dusíku zastavil po 5 minutách. Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra se neliší od předešlého měření (Tab. 2). Jako v předešlém případě  $Fe(VI)$  (po 1s, obr. 3) ztelně nereagovalo a neredukovalo se příliš na  $Fe(III)$  (19 at% Fe, modrý dublet). Během těchto pěti minut tedy zreagovalo o pouhá dvě procenta více  $Fe(VI)$  než při reakci zamražené po 1s.



**Obr. 4:** Mössbauerovo spektrum ( $T = 100$  K), reakce  $K_2FeO_4$  s  $H_2O$  zastavené po 5 min.

**Pravděpodobný průběh reakce viz. rovnice 26**

**Tabulka 3 :** Parametry vyhodnoceného Mössbauerova spektra a přiřazení železo obsahujících fází ve vzorku získaném reakcí  $K_2FeO_4$  s  $H_2O$  zastavené po 5 min.

Typ spektra	Fáze	Atomová procenta Fe $\pm 2 \%$	Izomerní posun (mm/s) $\pm 0,01$	Kvadrupólové štěpení (mm/s) $\pm 0,01$	Šířka čáry (mm/s) $\pm 0,01$
singlet	$K_2FeO_4$	81	-0,79	0	0,37
dublet	$Fe_2O_3$	19	0,48	0,64	0,58

#### **4.2. Vyšší oxidační stavy železa v reakci s dvojmocným železem ve formě síranu a chloridu železnatého po 1 hodině reakce**

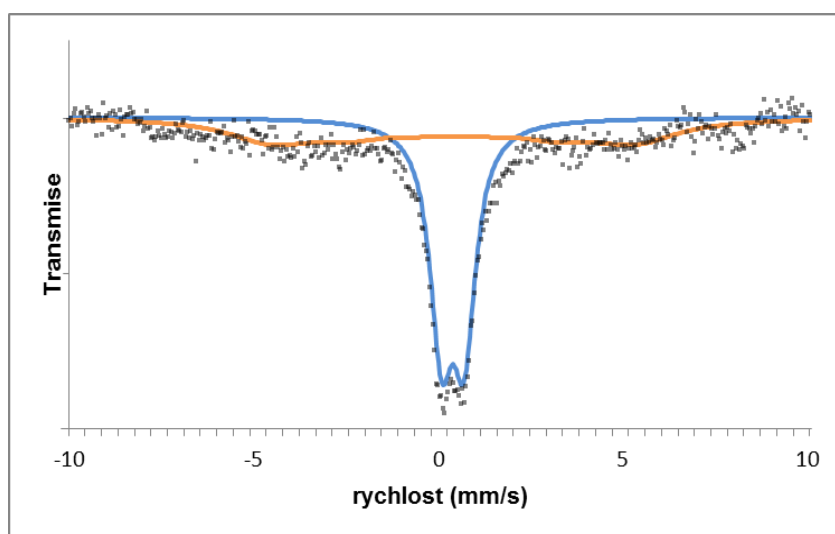
V této kapitole jsem chtěl srovnat, zda-li má vliv různá forma Fe(II) na průběh reakce s Fe(IV-VI). Porovnával jsem Fe(II) ve formě síranu oproti Fe(II) ve formě chloridu s jednotlivými vyššími oxidačními stavy Fe. Tato měření byla prováděna za pokojové teploty 293 K.

##### **4.2.1. Fe(IV) ( $Na_4Fe^{IV}O_4$ ) v reakci s Fe(II)**

Reakce  $Na_4FeO_4$  s  $FeSO_4$  pravděpodobně probíhá podle rovnice 27. Pokojové Mössbauerovo spektrum (obr. 5) obsahuje dvě spektrální komponenty, a to dublet a sextet s širokými spektrálními čarami, který zřejmě představuje tzv. relaxační komponentu. Relaxační komponenta se vyskytuje tehdy, je-li blokovácí teplota fáze blízká teplotě měření.<sup>90</sup> Přitom blokovácí teplota je teplotou magnetického přechodu ze superparamagnetického stavu do magneticky uspořádaného stavu. Hyperjemné parametry obou spektrálních komponent spolu s šířkami spektrálních čar a relativním zastoupením spektrálních komponent jsou uvedeny v Tab. 4. S ohledem na stejnou hodnotu izomerního posunu dubletu a sextetu (relaxační komponenty) přísluší obě subspektra téže fázi a jedná se o oxid nebo hydroxid železitý s oktaedricky koordinovanými Fe(III) atomy. Zmíněná relaxační komponenta, jejíž relativní zastoupení je asi 43 at% Fe, zřejmě přísluší větším částicím, které jsou se svou velikostí na pokraji superparamagnetického chování. Relativně malý rozměr částic je v souladu s naměřenou specifickou plochou povrchu  $118 \text{ m}^2/\text{g}$ . Příslušné BET izotermie jsou součástí přílohy v kapitole 8. K výpočtu byl aplikován matematický model B.E.T. 3 pro výpočet specifické plochy povrchu. Graf vyobrazuje pouze adsorpční část izotermie pro interval 0-0,5, ze kterého jsou pro výpočet vybrány body

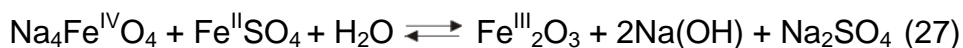
z intervalu relativních tlaků 0,05-0,3. Interval je dán, aby BET rovnice v závislosti na relativním tlaku vykazovala linearitu.

Na snímku SEM (obr. 6) pořízeném při urychlovacím napětí 5 kV a zvětšení 100 000x lze pozorovat shluky amorfních částic. Zmíněné shluky se výrazně liší ve své velikosti pohybující se od asi 50 do 150 nm.



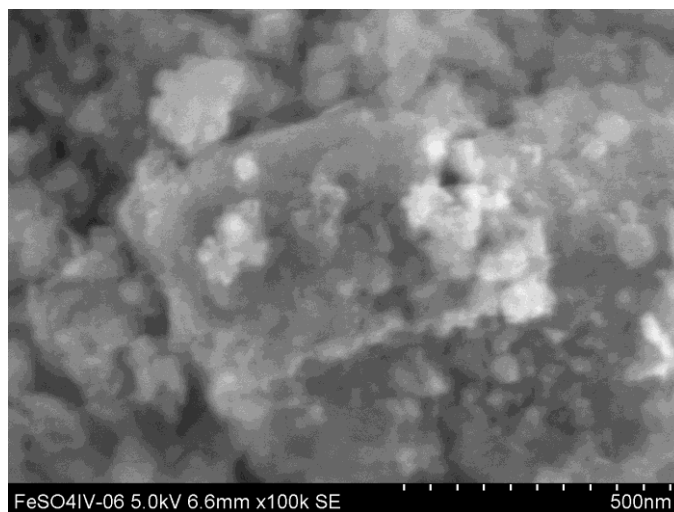
**Obr. 5:** Mössbauerovo spektrum ( $T = 293 \text{ K}$ ) vzorku získaného reakcí  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  s  $\text{FeSO}_4$  trvajícím 1h.

**Pravděpodobný průběh reakce při ustálení rovnováhy:**



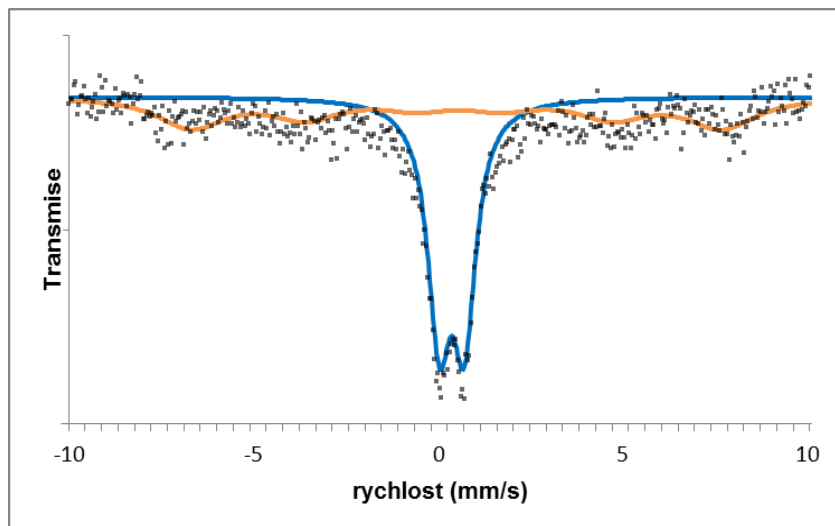
**Tab. 4:** Parametry vyhodnoceného Mössbauerova spektra a přiřazení železo obsahujících fází ve vzorku získaném reakcí  $\text{K}_4\text{FeO}_4$  s  $\text{FeSO}_4$  trvajícím 1h.

Typ spektra	Fáze	Atomová procenta Fe $\pm 2 \%$	Izomerní posun (mm/s) $\pm 0,01$	Kvadrupólové štěpení (mm/s) $\pm 0,01$	Šířka čáry (mm/s) $\pm 0,01$	Hyperjemné mag. pole (T) $\pm 0,3$
dublet	paramagnetický $\text{Fe}_2\text{O}_3$	57	0,35	0,62	0,74	---
sextet	Magneticky uspořádaný $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (relaxační komponenta)	43	0,35	0,01	2,8	30,7



**Obr. 6:** Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM)- reakce  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  s  $\text{FeSO}_4$ , zvětšení 100 000x

V dalším experimentu jsem nechal reagovat opět čtyřmocné železo s dvojmocným. Nyní jsem však použil místo  $\text{FeSO}_4$  železo ve formě  $\text{FeCl}_2$  (rov. 28) a porovnal tyto dvě reakce mezi sebou. Charakter Mössbauerova spektra (obr. 7) je velmi podobný jako v případě reakce s  $\text{FeSO}_4$ . Opět se objevuje dublet spolu se sextetem s širokými spektrálními čárami. Hyperjemné parametry obou spektrálních komponent spolu s šířkami spektrálních čar a relativním zastoupením spektrálních komponent jsou uvedeny v Tab. 5. Hodnota izomerního posunu ani kvadrupólového štěpení dubletu se významně od sebe neliší (0,35 vs. 0,33 mm/s), (0,62 vs. 0,68 mm/s) a lze tedy konstatovat, že dublet v obou spektrech zastupuje superparamagnetické Fe(III). V případě sextetu (relaxační komponenty) je však hodnota izomerního posunu větší (0,49 vs. 0,35 mm/s). Důvodem může být přítomnost dvojmocných atomů železa ve struktuře oxidu. Relativně malý rozměr částic ve vzorku je v souladu s naměřenou specifickou plochou povrchu  $105 \text{ m}^2/\text{g}$ , která je srovnatelná s plochou povrchu naměřenou v případě vzorku získaného reakcí s  $\text{FeSO}_4$ . Příslušné BET izotermy jsou součástí přílohy v kapitole 8. Ve snímku SEM (obr. 8) lze pozorovat shluky různých velikostí a tvarů.



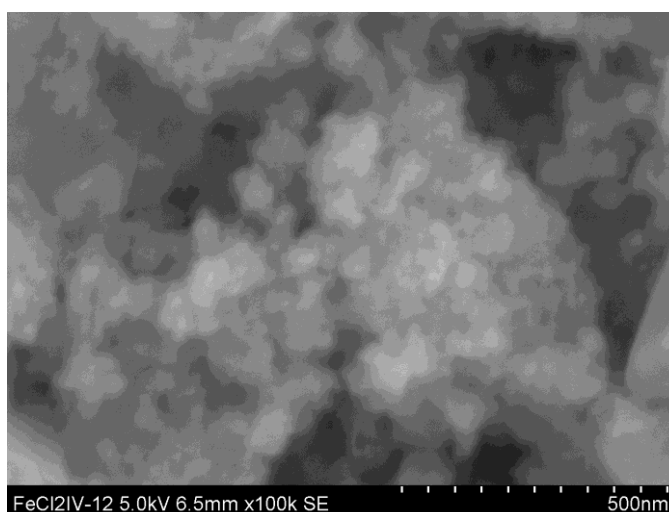
**Obr. 7:** Mössbauerovo spektrum ( $T = 293 \text{ K}$ ); reakce  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  s  $\text{FeCl}_2$  trvající 1h

**Pravděpodobný průběh reakce při ustálení rovnováhy:**



**Tabulka 5:** Parametry vyhodnoceného Mössbauerova spektra a přiřazení železo obsahujících fází ve vzorku získaném reakcí  $\text{K}_4\text{FeO}_4$  s  $\text{FeCl}_2$  trvající 1h

Typ spektra	Fáze	Atomová procenta Fe $\pm 2 \%$	Izomerní posun (mm/s) $\pm 0,01$	Kvadrupólové štěpení (mm/s) $\pm 0,01$	Šířka čáry (mm/s) $\pm 0,01$	Hyperjenné mag. pole (T) $\pm 0,3$
dublet	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ superparamagnetický	55	0,33	0,68	0,75	---
sextet	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ magneticky uspořádaný	45	0,49	-0,07	2,19	44,7



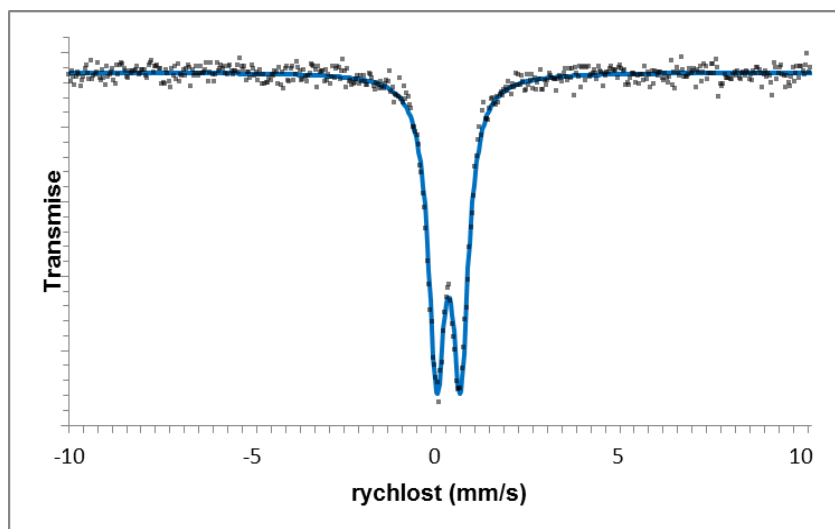
**Obr. 8:** Snímek ze SEM - reakce  $\text{K}_4\text{FeO}_4 + \text{FeCl}_2$ , 100 000 x zvětšený



#### 4.2.2. Fe(V) ( $K_3Fe^V O_4$ ) v reakci s Fe(II)

V dalších experimentech byly studovány reakce  $K_3FeO_4$  s chloridem železnatým a se síranem železnatým s cílem stanovit a porovnat produkty těchto reakcí. Nejprve jsem nechal reagovat pětimocné železo s dvojmocným síranem železnatým při pokojové teplotě (rov. 29). Mössbauerovo spektrum produktu ve formě vysušeného prášku (obr. 9) obsahuje pouze dublet s izomerním posunem 0,34 mm/s, kvadrupólovým štěpením 0,64 mm/s a šířkou spektrálních čar 0,52 mm/s. Došlo tedy k redukci veškerého pětimocného železa na trojmocné a rovněž k oxidaci veškerého dvojmocného železa na trojmocné. Trojmocné železo se vyskytuje ve formě jedné fáze, která ve vysušeném vzorku s ohledem na uvedené mössbauerovské parametry představuje superparamagnetický oxid nebo hydroxid železitý. Specifická plocha povrchu vzniklých nanočástic je  $155 \text{ m}^2/\text{g}$ .

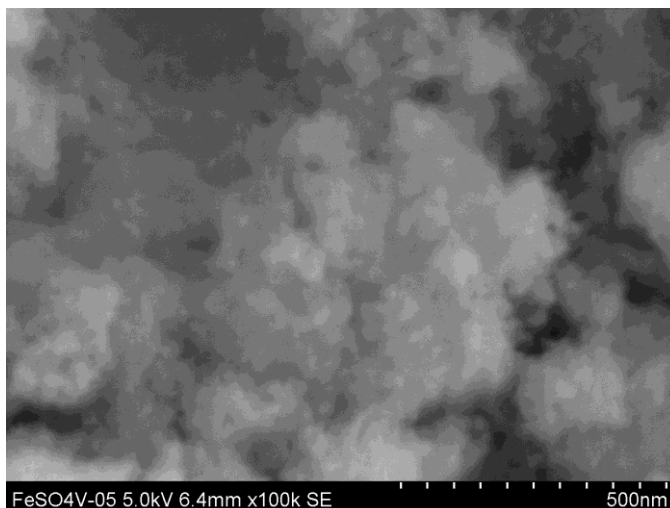
V SEM snímku (obr. 10) lze pozorovat shluky krystalických částic různé velikosti. Dle výsledků z Mössbauerova měření lze konstatovat, že vzorek obsahuje pouze trojmocné železo a tyto shluky v SEM snímku (obr. 10) jsou právě tím superparamagnetickým železem.



**Obr. 9:** Mössbauerovo spektrum ( $T = 293 \text{ K}$ ), reakce  $K_3FeO_4$  s  $FeSO_4$  trvající 1h.

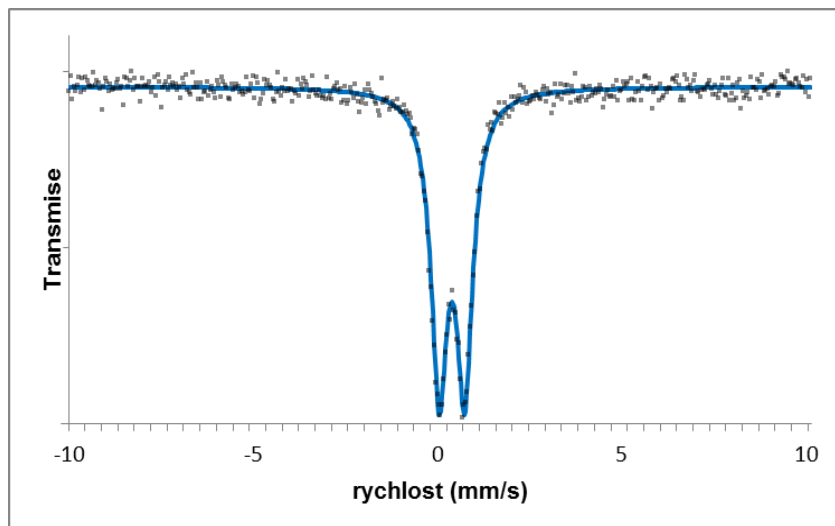
**Pravděpodobný průběh reakce při ustálení rovnováhy:**





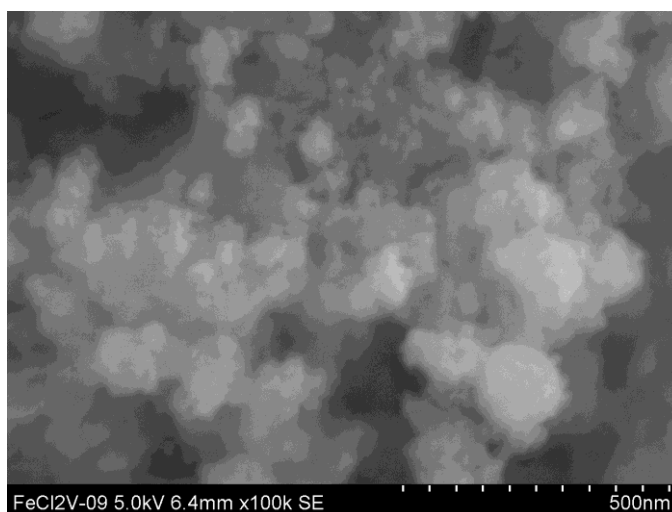
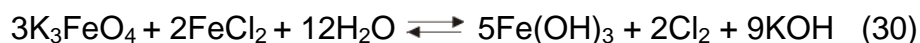
**Obr. 10:** Snímek ze SEM - reakce  $K_3FeO_4$  s  $FeSO_4$ , 100 000x zvětšený

Dále jsem se zabýval reakcí  $Fe(V)$  s  $Fe(II)$  ve formě sloučeniny  $FeCl_2$  (rov. 30). Mössbauerovo spektrum produktu reakce je na obr. 11. Ve spektru se opět objevuje pouze jeden dublet s izomerním posunem 0,35 mm/s a kvadrupólovým štěpením 0,69 mm/s. Při této reakci tedy nedochází k významné změně oproti reakci  $K_3FeO_4$  s  $FeSO_4$  (obr 9).  $Fe(V)$  se opět kompletně zredukuje na superparamagnetické  $Fe_2O_3$ . Výraznější rozdíl lze pozorovat pouze u naměřené specifické plochy povrchu BET vysušeného produktu (155  $m^2/g$  pro reakci s  $FeSO_4$ , 185  $m^2/g$  pro reakci s  $FeCl_2$ ). V případě pětimocného železa tedy nezáleží na tom, zda reaguje s dvojmocným železem ve formě síranu nebo chloridu. Na snímku SEM (obr. 12) jsou patrné shluky nanočástic.



**Obr. 11:** Mössbauerovo spektrum ( $T = 293\text{ K}$ ), reakce  $\text{K}_3\text{FeO}_4$  s  $\text{FeCl}_2$  trvající 1h.

**Pravděpodobný průběh reakce při ustálení rovnováhy:**



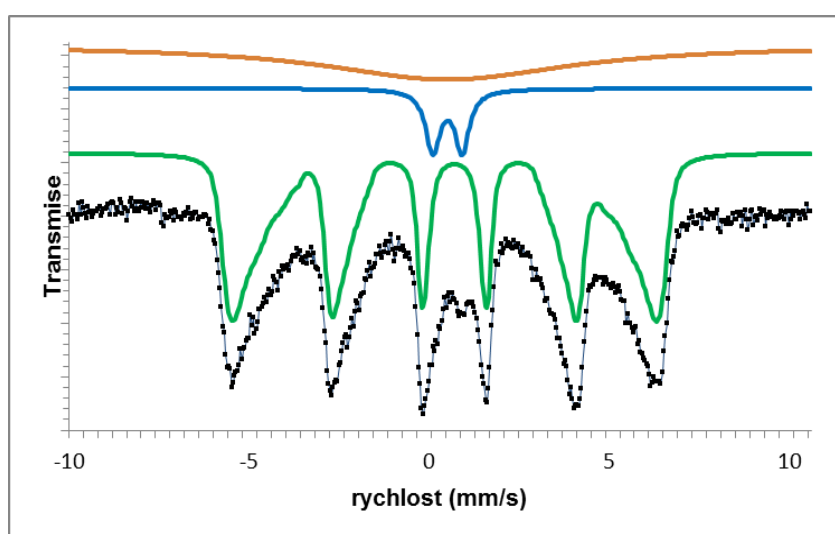
**Obr. 12:** Snímek ze SEM – reakce  $\text{K}_3\text{FeO}_4$  s  $\text{FeCl}_2$ , 100 000x zvětšený.

#### 4.2.3. $\text{Fe}(\text{VI})$ ( $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ ) v reakci s $\text{Fe}(\text{II})$

V dalších experimentech jsem se věnoval roztokovým reakcím šestimocného železa s dvojmocným železem, které bylo opět nejprve ve formě chloridu železnatého a následně síranu železnatého.

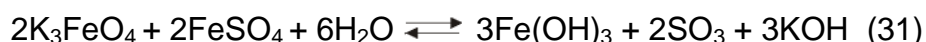
Výsledný produkt reakce  $K_2Fe^{VI}O_4$  s  $Fe^{II}SO_4$  (rov. 31) byl po vysušení charakterizován pomocí Mössbauerovy spektroskopie za pokojové teploty. Mössbauerovo spektrum (obr. 13) obsahuje dublet, singlet reprezentující relaxační komponentu a sextet, který bylo nutné vyhodnotit jako distribuci hyperjemných magnetických polí. Získané hyperjemné parametry a relativní plochy subspekter jsou shrnuty v Tab. 6. Hodnoty izomerního posunu blízké 0,35 mm/s ukazují na přítomnost oktaedricky koordinovaného Fe(III).<sup>89</sup> Kvadrupólový posun sextetu -0,26 mm/s je blízký hodnotě typické pro  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  (-0,21 mm/s).<sup>87</sup> S ohledem na přítomnost relaxační komponenty je zřejmé, že dublet opět přísluší superparamagnetickému  $Fe_2O_3$ . S ohledem na přítomnost superparamagnetického dubletu spolu s relaxační komponentou a sextetu s distribucí výrazně redukovaných hodnot hyperjemných magnetických polí vykazují vzniklé nanočástice poměrně širokou distribuci velikosti (pro dobře krystalický hematit bývá hyperjemné magnetické pole asi 51 T).<sup>91</sup>

Přestože výsledky Mössbauerovy spektroskopie ukazují na tvorbu velmi malých nanočástic (< 30 nm), specifická plocha povrchu vzorku je pouze 22 m<sup>2</sup>/g. Na snímku ze skenovacího elektronového mikroskopu (obr. 14) je patrná přítomnost tyčovitých útvarů. Podle výsledků z mössbauerovských měření představují tyto útvary  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  (hematit). Vzhledem k superparamagnetismu potvrzeném Mössbauerovou spektroskopií a poznatků literatury<sup>92</sup> jsou zřejmě tyto tyčovité útvary tvořeny malými nanočásticemi.



**Obr. 13:** Mössbauerovo spektrum ( $T = 293$  K), reakce  $K_2FeO_4 + FeSO_4$  trvající 1h.

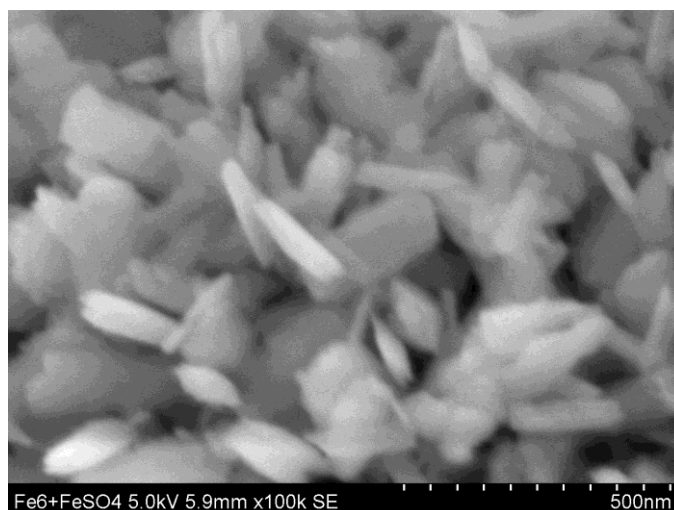
**Pravděpodobný průběh reakce při ustálení rovnováhy:**



**Tab. 6:** : Parametry vyhodnoceného Mössbauerova spektra a přiřazení železo obsahujících fází ve vzorku získaném reakcí  $\text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{FeSO}_4$  trvajícím 1h

Typ spektra	Fáze	Atomová procenta Fe ± 2 %	Izomerní posun (mm/s) ± 0,01	Kvadrupólové štěpení (mm/s) ± 0,01	Šířka čáry (mm/s) ± 0,01	Hyperjemné mag. pole (T) ± 0,3
sextet	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	65	0,37	-0,27	0,25	33,0 <sup>xxx</sup>
dublet	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ superparamagnetický	6	0,31	0,79	0,47	---
singlet	relaxační komponenta $\text{Fe}_2\text{O}_3$	29	0,31	---	7,98	---

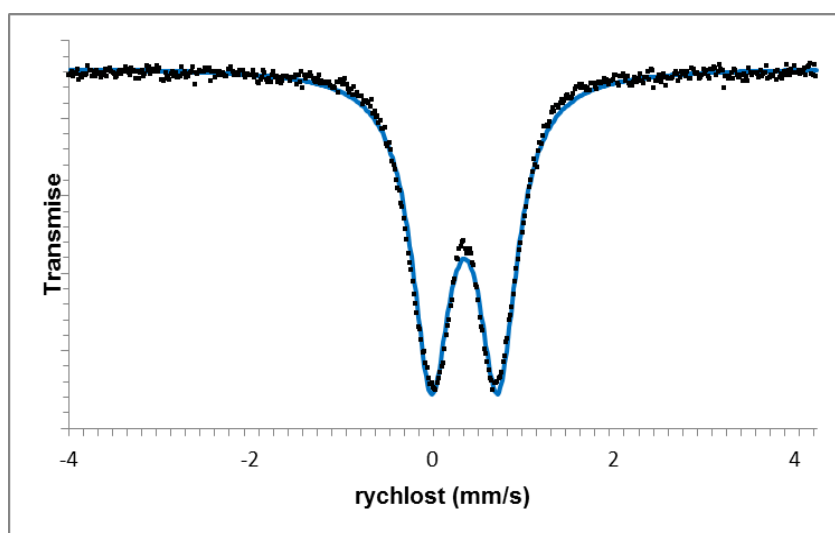
xxx ... nejpravděpodobnější hodnota



**Obr. 14:** Snímek ze SEM- reakce  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  s  $\text{FeSO}_4$ , 100 000x zvětšený

Dále jsem nechal za pokojové teploty reagovat Fe(VI) s Fe(II) ve formě  $\text{FeCl}_2$  (rov. 32). Výsledný produkt reakce  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  s  $\text{FeCl}_2$  byl po vysušení charakterizován pomocí Mössbauerovy spektroskopie za pokojové teploty. Mössbauerovo spektrum (obr. 15) obsahuje, na rozdíl od reakce  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  se síranem železnatým, pouze dublet s izomerním posunem 0,35 mm/s a kvadrupólovým štěpením 0,49 mm/s. Podobně jako v případě některých předešlých studovaných reakcí se tedy opět jedná o superparamagnetický oxid nebo hydroxid železitý. Veškeré původně přítomné

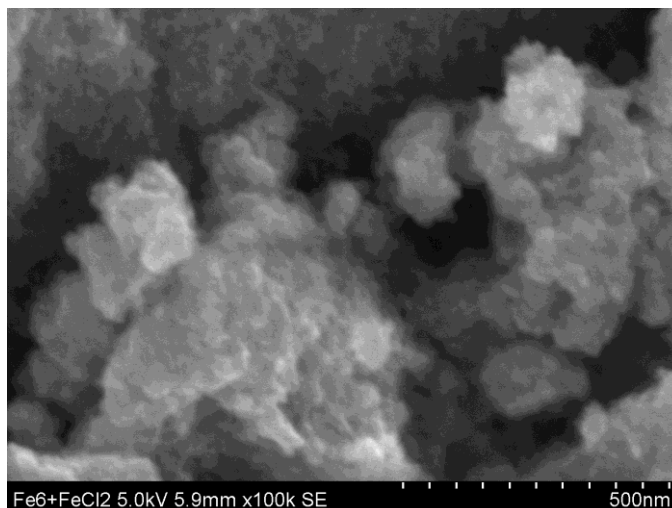
šestimocné železo se tedy zredukovalo na trojmocné železo a původně dvojmocné atomy železa se zoxidovaly na trojmocné. Významně se lišily specifické plochy povrchů, což je plně v souladu s výsledky Mössbauerovy spektroskopie. V případě vzorku získaného reakcí  $K_2FeO_4$  s  $FeSO_4$  byla tato hodnota relativně nízká  $22 \text{ m}^2/\text{g}$ , zatímco v případě produktu reakce  $K_2FeO_4$  s  $FeCl_2$  byla specifická plocha povrchu  $369 \text{ m}^2/\text{g}$ . V případě reakce se síranem železnatým se tedy tvořily podstatně menší částice, které dle Mössbauerovy spektroskopie byly superparamagnetické při pokojové teplotě. Na snímku SEM (obr. 16) lze pozorovat shluky nanočástic. S ohledem na pozorovaný superparamagnetismus lze očekávat, že velikost jednotlivých nanočástic ve shluku nepřesahuje asi  $15 \text{ nm}$ .



**Obr. 15:** Mössbauerovo spektrum ( $T = 293 \text{ K}$ ), reakce  $K_2FeO_4 + FeCl_2$  trvající 1h

**Pravděpodobný průběh reakce při ustálení rovnováhy:**

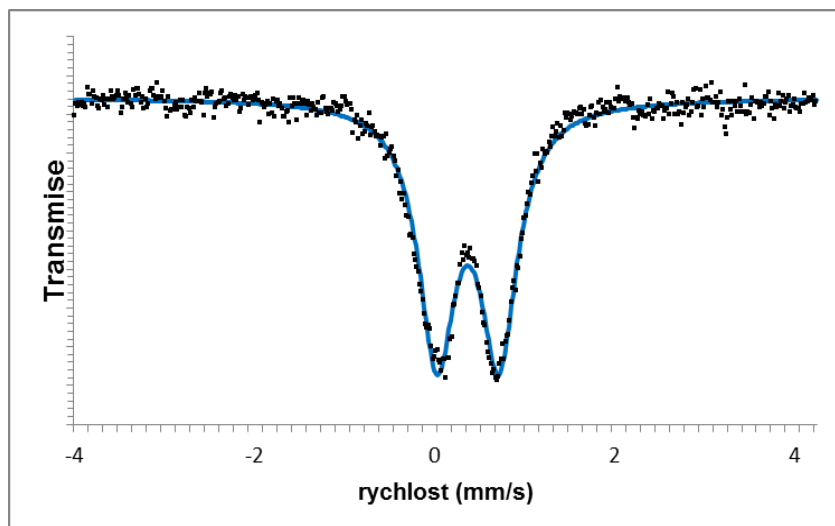




**Obr. 16:** Snímek ze SEM- reakce  $K_2FeO_4$  s  $FeCl_2$  , 100 000x zvětšený

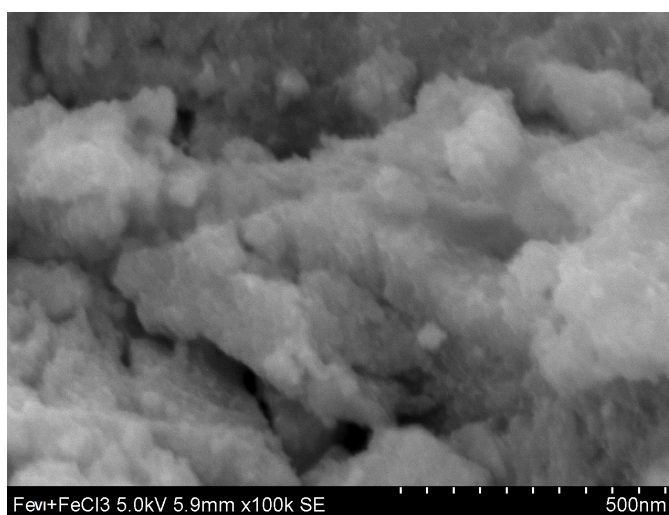
#### 4.2.4 Fe(VI) ( $K_2Fe^{VI}O_4$ ) v reakci s Fe(III) ve formě chloridu železitého

Jako poslední experiment užitím vysokovalentního železa byla reakce  $K_2FeO_4$  s  $FeCl_3$  trvající jednu hodinu (rov. 33). Důvodem bylo porovnat, zda reakce Fe(VI) s Fe(III) vede k odlišnému výsledku než reakce Fe(VI) s Fe(II). Mössbauerovo spektrum (obr. 17) obsahuje pouze dublet s izomerním posunem 0,36 mm/s a kvadrupólovým štěpením 0,67 mm/s. Opět se tedy jedná o superparamagnetický oxid nebo hydroxid železitý. Hodnota kvadrupólového štěpení je však v tomto případě vyšší v porovnání s produktem reakce  $K_2FeO_4$  s  $FeCl_2$ . Důvodem mohou být odlišnosti ve velikosti nanočástic anebo krystalinitě pevné železo obsahující fáze. Výsledný produkt reakce vykazoval plochu povrchu  $194\text{ m}^2/\text{g}$ . Ze snímku SEM (obr. 18) je patrné, že opět vznikaly nepravidelné shluky nanočástic.



**Obr. 17:** Mössbauerovo spektrum ( $T = 293 \text{ K}$ ), reakce  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  s  $\text{FeCl}_3$ , trvající 1h.

**Pravděpodobný průběh reakce při ustálení rovnováhy:**



**Obr. 18:** Snímek ze SEM- reakce  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  s  $\text{FeCl}_3$ , 100 000 x zvětšený

#### 4.3. Různé oxidační stavy železa (II,III,IV,V,VI) v reakci s nulamocným železem (ZVI)

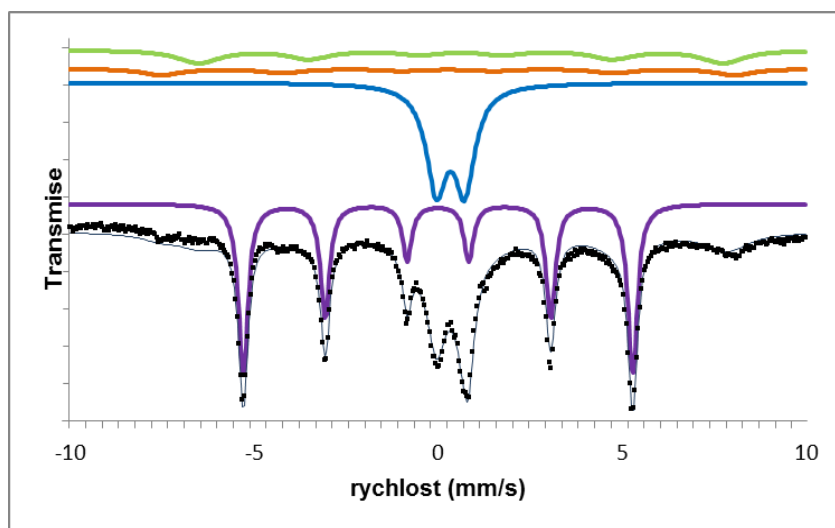
##### 4.3.1. Vyšší oxidační stavy železa (IV, V, VI) v reakci se ZVI

V této části mé diplomové práce jsem se zabýval jednotlivými reakcemi vyšších oxidačních stavů železa s nulamocným železem. Nejprve jsem nechal reagovat čtyřmocné železo ve formě  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  se ZVI ve vodě.(rovnice 34) Po



vysušení vzorku jsem provedl charakterizaci práškového produktu pomocí Mössbauerovy spektroskopie při pokojové teplotě. Mössbauerovo spektrum (obr. 19) obsahuje dublet a tři sextety. Parametry a přiřazení jednotlivých spektrálních komponent jsou shrnuty v Tab. 7. ZVI se ve spektru typicky projevuje prakticky nulovými hodnotami izomerního posunu i kvadrupólového posunu. Hodnota izomerního posunu je blízká nule proto, že Mössbauerův spektrometr se kalibruje právě pomocí nulamocného  $\alpha$ -Fe.<sup>90</sup> Dominantní sextet s relativní plochou asi 47 at% Fe (znázorněný v obr. 19 fialovou barvou) představuje ZVI. Porovnáním výsledku experimentu s výsledkem prezentovaným v kapitole 4.1.1 (pouhá reakce Fe(IV) s deionizovanou vodou) je zřejmé, že tvorba magnetitu souvisí s přítomností ZVI. Zmiňovaný magnetit se ve spektru prezentuje dvěma sextety (viz zelený a oranžový sextet na obr. 19, viz tab. 7), které odpovídají tetraedricky a oktaedricky koordinovaným atomům Fe s poměrem zastoupení 1:2. Specifická plocha povrchu BET byla naměřena 51 m<sup>2</sup>/g.

Na snímku ze SEM (obr. 20) ve zvětšení 70 000x lze pozorovat malé bílé rozvětvené shluky nanočástic. Dle výsledku z Mössbauerovy spektroskopie a prostudované literatury mohu tvrdit, že tímto způsobem se v SEM jeví struktura nula mocného železa.<sup>93</sup>



**Obr. 19:** : Mössbauerovo spektrum ( $T = 293$  K), reakce  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  s ZVI trvající 1h.

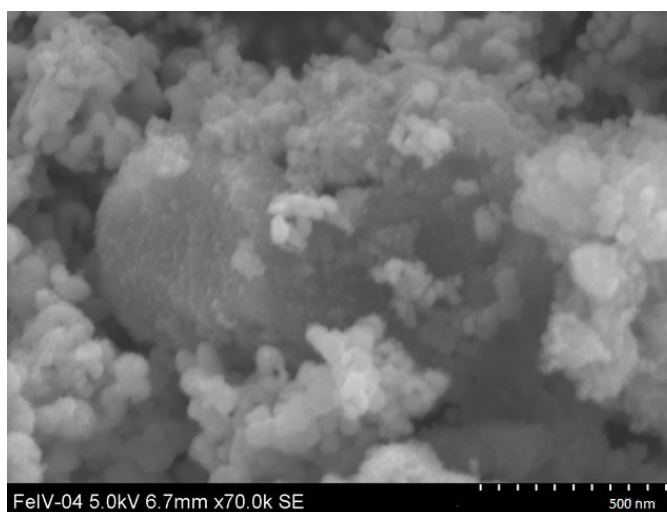
**Pravděpodobný průběh reakce při ustálení rovnováhy:**



**Tab. 7:** Parametry vyhodnoceného Mössbauerova spektra a přiřazení železo obsahujících fází ve vzorku získaném reakcí  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  s ZVI trvajícím 1h

Typ spektra	Fáze	Atomová procenta Fe $\pm 2\%$	Izomerní posun (mm/s) $\pm 0,01$	Kvadrupólové štěpení (mm/s) $\pm 0,01$	Šířka čáry (mm/s) $\pm 0,01$	Hyperjemné mag. pole (T) $\pm 0,3$
dublet	Fe(III) <sup>***</sup>	31	0,34	0,77	0,68	---
sextet	Fe(0)	47	0	0	0,31	33,03
sextet	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (tetraedrické)	7	0,27	0	1,28	48,60
sextet	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (oktaedrické)	15	0,62	0	1,35	44,48

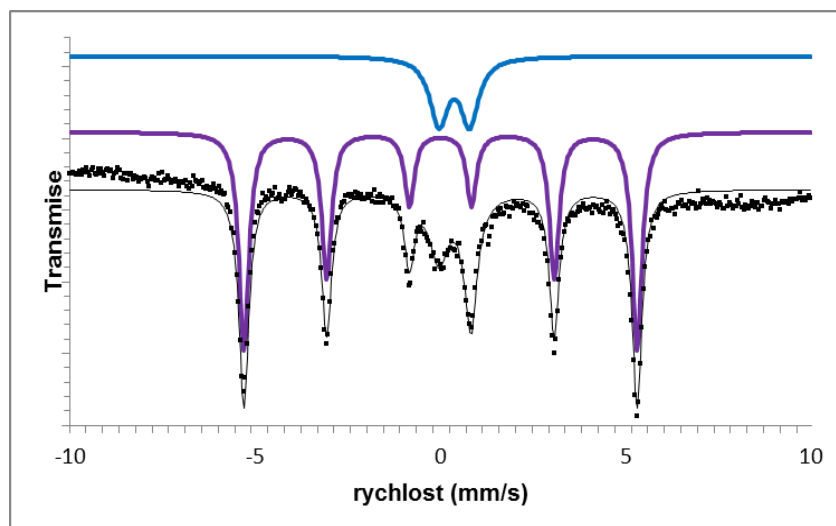
<sup>\*\*\*</sup> superparamagnetický oxid nebo hydroxid železitý



**Obr. 20 :** Snímek ze SEM - reakce  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  s ZVI, 70 000x zvětšený

V dalším experimentu jsem sledoval průběh reakce Fe(V) ve formě  $\text{K}_3\text{FeO}_4$  s ZVI (rov. 35) sledované pomocí Mössbauerovy spektroskopie, při stejných podmínkách měření jako s Fe(IV) (pokožová teplota, 3 dny měření). Mössbauerovo spektrum produktů reakce Fe(V) s ZVI (obr. 21) obsahuje modrý dublet a fialový sextet, neobjevovala se zde žádná relaxační komponenta. Parametry a přiřazení jednotlivých spektrálních komponent jsou shrnuty v Tab. 8. Opět je zřejmé, že ZVI se reakce s Fe(V) prakticky neúčastnilo. Dublet ve spektru představuje opět trojmocné železo ve formě superparamagnetického oxidu nebo hydroxidu železitého. Specifická plocha povrchu je rovna  $72 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Na snímku SEM (obr. 22) lze zaregistrovat přítomnost shluku kulovitých částic nepravidelných tvarů ZVI.<sup>93</sup> Ve vzorku se objevují také částice tyčinkovitého tvaru, které by mohly být superparamagnetickým  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .<sup>94</sup>



**Obr. 21:** Mössbauerovo spektrum ( $T = 293 \text{ K}$ ), reakce  $\text{K}_3\text{FeO}_4 + \text{ZVI}$  trvající 1h

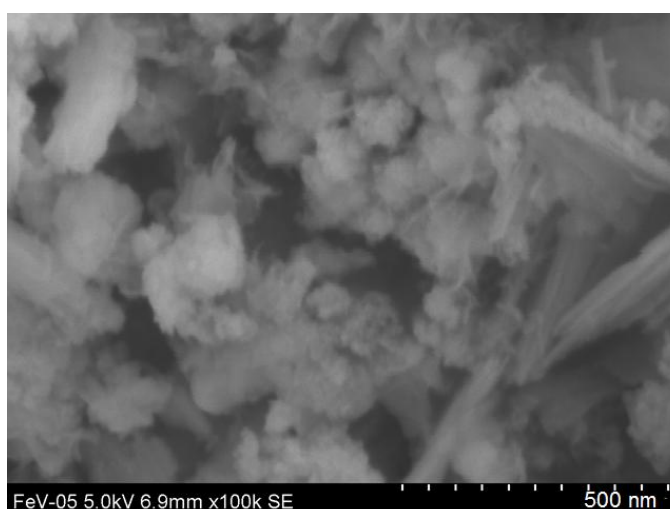
**Pravděpodobný průběh reakce při ustálení rovnováhy:**



**Tab. 8:** Parametry vyhodnoceného Mössbauerova spektra a přiřazení železo obsahujících fází ve vzorku získaném reakcí  $\text{K}_3\text{FeO}_4$  s ZVI trvající 1h

Typ spektra	Fáze	Atomová procenta Fe $\pm 2 \%$	Izomerní posun (mm/s) $\pm 0,01$	Kvadrupólové štěpení (mm/s) $\pm 0,01$	Šířka čáry (mm/s) $\pm 0,01$	Hyperjemné mag. pole (T) $\pm 0,3$
dublet	Fe(III)***	22	0,37	0,83	0,58	---
sextet	Fe(0)	78	0	0	0,32	33,2

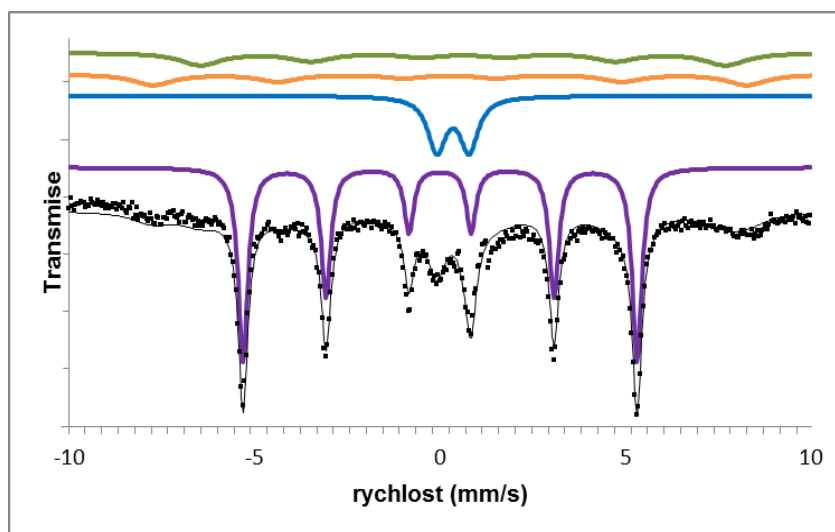
\*\*\* superparamagnetický oxid nebo hydroxid železitý



**Obr. 22 :** Snímek ze SEM- reakce  $\text{K}_3\text{FeO}_4$  s ZVI, 100 000x zvětšený

Jako poslední v této kapitole jsem sledoval reakci Fe(VI) ( $K_2FeO_4$ ) s ZVI. Výsledkem Mössbauerova měření této reakce bylo spektrum (obr. 23). Zde bylo možné pozorovat tedy modrý dublet, fialový sextet a dvě relaxační komponenty (sextety). Při této reakci (rov. 36) se celé ZVI (fialový sextet) dle parametrů v (tab. 9) opět neoxidovalo na  $Fe_2O_3$ . ZVI se po ustálení této reakce vyskytovalo v 56 at% Fe výsledného produktu. Modrý dublet zastupuje  $Fe_2O_3$  (maghemit), tady zastoupený z pouhých 15 at%Fe. Vyskytuje se zde oktaedrická (0,62 mm/s izomerní posun) a tetraedrická (0,27 mm/s) forma magnetitu. Jejich nulové kvadrupólové štěpení značí vysoce symetrické a nedistortované lokální okolí atomů železa. Tyto dvě formy magnetitu jsou na obr. 23 zobrazeny oranžovou a zelenou křivkou jako relaxační komponenty. Jejich blokovací teplota je rovna teplotě měření, a bylo by nutné pro přesnější výsledky změřit tuto látku za nižší teploty než je pokojová.<sup>90</sup> Plocha povrchu je  $51 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ze snímku SEM (obr. 24) lze opět vyčíst díky znalosti výsledků z Mössbauerova spektra (tab. 9) přítomnost ZVI (rozvětvené kulovité shluky částic).<sup>93</sup>



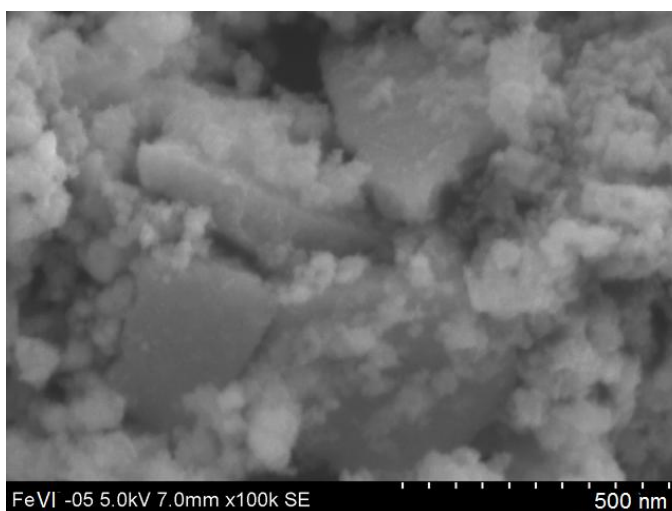
**Obr. 23:** Mössbauerovo spektrum ( $T = 293 \text{ K}$ ), reakce  $K_2FeO_4$  s ZVI trvající 1h

**Pravděpodobný průběh reakce při ustálení rovnováhy:**



**Tab. 9 :** Parametry vyhodnoceného Mössbauerova spektra a přiřazení železo obsahujících fází ve vzorku získaném reakcí  $K_2FeO_4$  s ZVI trvajícím 1h

Typ spektra	Fáze	Atomová procenta Fe $\pm 2\%$	Izomerní posun (mm/s) $\pm 0,01$	Kvadrupólové štěpení (mm/s) $\pm 0,01$	Šířka čáry (mm/s) $\pm 0,01$	Hyperjemné mag. pole (T) $\pm 0,3$
dublet	$Fe_2O_3$	15	0,35	0,88	0,58	---
sextet	$Fe(0)$	56	0	0	0,31	33,2
sextet	$Fe_3O_4$ (tetra)	13	0,27	0	1,28	50,0
sextet	$Fe_3O_4$ (okta)	16	0,62	0	1,35	44,2



**Obr. 24 :** Snímek ze SEM - reakce  $K_2FeO_4$  s ZVI, 100 000x zvětšený

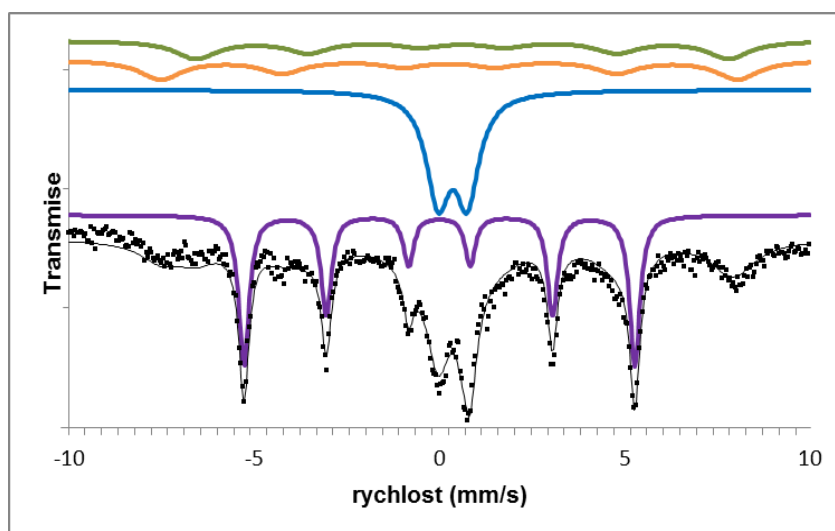
#### 4.3.2. Nižší oxidační stavy železa (II, III) v reakci s ZVI

Obdobné experimenty jako v kapitole 4.3.1. jsem provedl v této kapitole s nižšími oxidačními stavy Fe v reakci s ZVI. Dvojmocné železo jsem použil ve dvou různých chemických formách ( $FeSO_4$ ,  $FeCl_2$ ). Dále jsem pak pozoroval průběh reakce  $FeCl_3$  obsahující trojmocné železo s ZVI.

Nejprve jsem nechal po dobu 1h reagovat  $FeSO_4$  s ZVI s poměrem hmotností 1:1 (rov. 37). Získaný vysušený práškový vzorek byl charakterizován pomocí Mössbauerovy spektroskopie při pokojové teplotě. V naměřeném spektru (obr. 25) byl pozorován jeden dublet a tři sextety. V souladu s hodnotami hyperjemných parametrů uvedených v tabulce 10 přísluší tmavě modrý dublet superparamagnetickému oxidu železitému, sextet s nulovým izomerním posunem

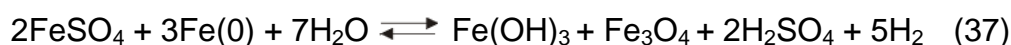
představuje zbývající nezreagované nulamocné železo a zbývající dva sextety přísluší nestechiometrickému magnetitu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (nestechiometrie se projevuje poměrem ploch subspekter odpovídajících tetraedrickým a oktaedrickým atomům železa odlišným od poměru 1:2). Došlo tedy ke kompletnímu zreagování  $\text{FeSO}_4$ . Plocha povrchu výsledného vzorku je rovna  $36 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ze snímku SEM (obr. 26) je na základě znalosti získaných z literatury<sup>93</sup> a výsledků mössbauerovského měření (tab. 10) lze pozorovat aglomerované částice všech tří chemických forem ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(0)$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), tato silná aglomerace může být zapříčiněna magnetickou interakcí.



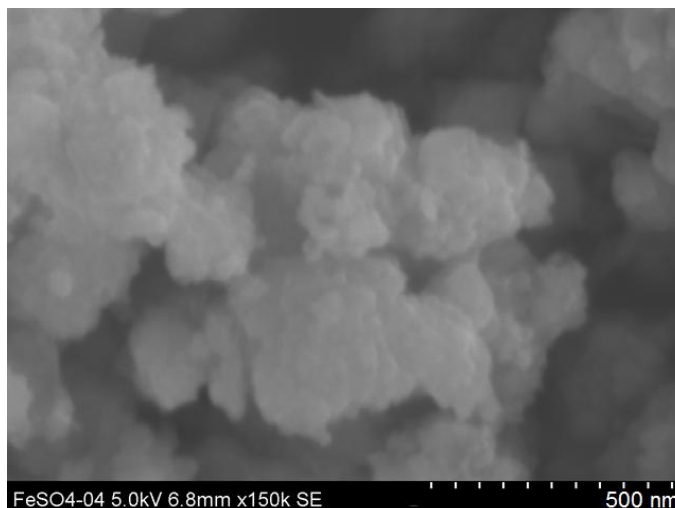
**Obr. 25 :** Mössbauerovo spektrum ( $T = 293 \text{ K}$ ), reakce  $\text{FeSO}_4 + \text{ZVI}$  trvající 1h

**Pravděpodobný průběh reakce při ustálení rovnováhy:**



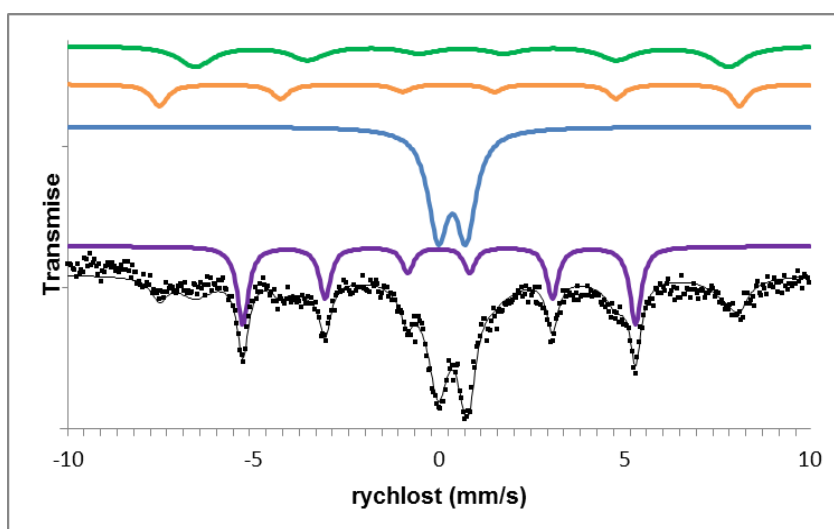
**Tab. 10 :** Parametry vyhodnoceného Mössbauerova spektra a přiřazení železo obsahujících fází ve vzorku získaném reakcí  $\text{FeSO}_4$  s ZVI, trvající 1h

Typ spektra	Fáze	Atomová procenta Fe $\pm 2 \%$	Izomerní posun (mm/s) $\pm 0,01$	Kvadrupólové štěpení (mm/s) $\pm 0,01$	Šířka čáry (mm/s) $\pm 0,01$	Hyperjemné mag. pole (T) $\pm 0,3$
dublet	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	29	0,36	0,79	0,77	---
sextet	$\text{Fe}(0)$	36	0	0	0,33	33,0
sextet	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (tetra)	19	0,26	0	1,37	48,6
sextet	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (okta)	16	0,62	0	1,36	44,9



**Obr. 26:** Snímek ze SEM - reakce  $\text{FeSO}_4$  s ZVI, 150 000x zvětšený

V dalším experimentu jsem nechal spolu reagovat  $\text{Fe(II)}$  ve formě  $\text{FeCl}_2$  s ZVI. Při sledování reakce  $\text{FeCl}_2$  s ZVI (rov. 38) se v Mössbauerově spektru (obr. 27) objevuje dublet a tři sextety. Fialový sextet představuje nezreagované nulamocné železo, dublet přísluší superparamagnetickému oxidu železitému. Díky znalosti hyperjemných parametrů (tab.11) mohu konstatovat, že oranžový a zelený sextet zastupují tetraedrický a oktaedrický magnetit (v poměru 1:2). ZVI zde bylo zoxidováno/spotřebováno v největší míře ze všech doposud prezentovaných reakcí, a zbylo jej po ukončení reakce pouhých 28 at% Fe. Plocha povrchu je obdobná jako u reakce  $\text{FeSO}_4$  s ZVI, a to  $31 \text{ m}^2/\text{g}$ . Na snímku ze SEM (obr. 28) lze pozorovat shluky částic různých tvarů a velikostí.



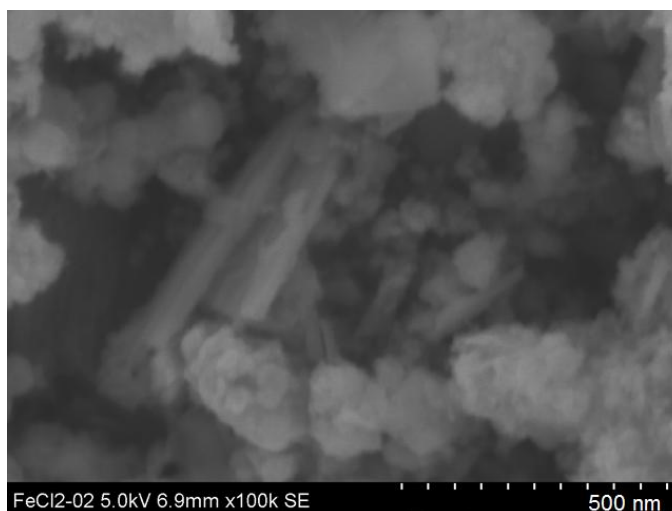
**Obr. 27 :** Mössbauerovo spektrum ( $T = 293 \text{ K}$ ), reakce  $\text{FeCl}_2 + \text{ZVI}$ , trvajících 1h

### Pravděpodobný průběh reakce při ustálení rovnováhy:



**Tab. 11** : Parametry vyhodnoceného Mössbauerova spektra a přiřazení železo obsahujících fází ve vzorku získaném reakcí  $\text{FeCl}_2$  + ZVI, trvajícím 1h:

Typ spektra	Fáze	Atomová procenta Fe $\pm 2\%$	Izomerní posun (mm/s) $\pm 0,01$	Kvadrupólové štěpení (mm/s) $\pm 0,01$	Šířka čáry (mm/s) $\pm 0,01$	Hyperjemné mag. pole (T) $\pm 0,3$
dublet	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	35	0,35	0,76	0,66	---
sextet	$\text{Fe}(0)$	28	0	0,01	0,37	33,1
sextet	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (tetra)	12	0,26	0	0,51	48,8
sextet	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (okta)	24	0,62	0	1,1	44,9



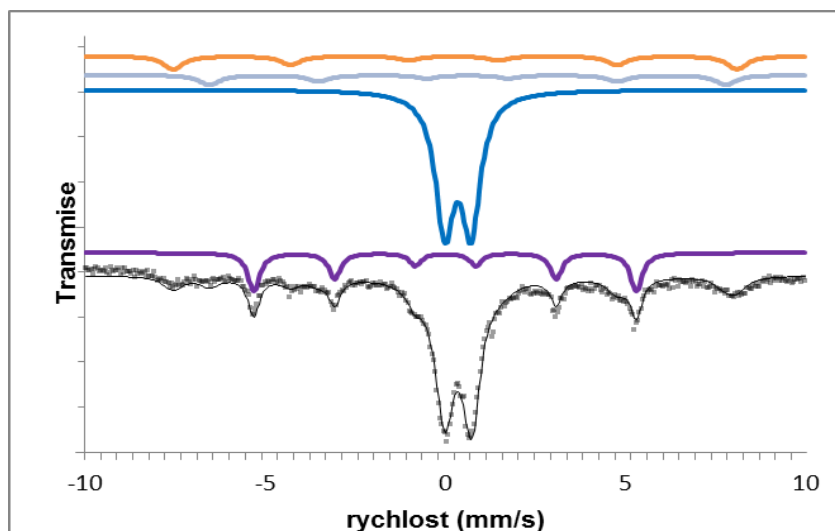
**Obr. 28:** Snímek ze SEM- reakce  $\text{FeCl}_2$  s ZVI, 100 000x zvětšený

V závěrečném experimentu v rámci této diplomové práce byla studována roztoková reakce  $\text{FeCl}_3$  (s trojmocnými atomy železa) s ZVI (rov. 39) za pokojové teploty po dobu 1 h. Po skončení reakce jsem opět proměřil vzniklý vysušený práškový produkt pomocí Mössbauerovy spektroskopie, abych zjistil jeho složení. V Mössbauerově spektru se objevuje dublet, a tři sextety (obr. 29). Dle hyperjemných parametrů (tab. 12) je nejvíce zastoupený superparamagnetický dublet oxidu železitého (58 at% Fe). Původního ZVI po jeho oxidaci zůstalo pouze 21 at% Fe (v obr. 29 je znázorněno jako fialový sextet). Celkově 20 at% Fe ve vzorku tvoří železo v tetraedrické a oktaedrické pozici magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Poměr ploch sextetů magnetitu opět poukazuje na jeho nestechiometrii. Specifická plocha povrchu vzorku je  $57 \text{ m}^2/\text{g}$ , je tedy větší než v případě produktu reakce  $\text{FeCl}_2$  s ZVI, což je také



v souladu s vyšším zastoupením superparamagnetického dubletu ve spektru produktu reakce  $\text{FeCl}_3$  s ZVI.

Ze snímku SEM (obr. 30) lze díky znalosti výsledků z Mössbauerova měření (tab. 12) určit jednotlivé složky této látky. Z mikroskopického snímku SEM je patrná vysoká míra aglomerace železo obsahujících nanočástic. Aglomeráty jsou různých velikostí a tvarů.



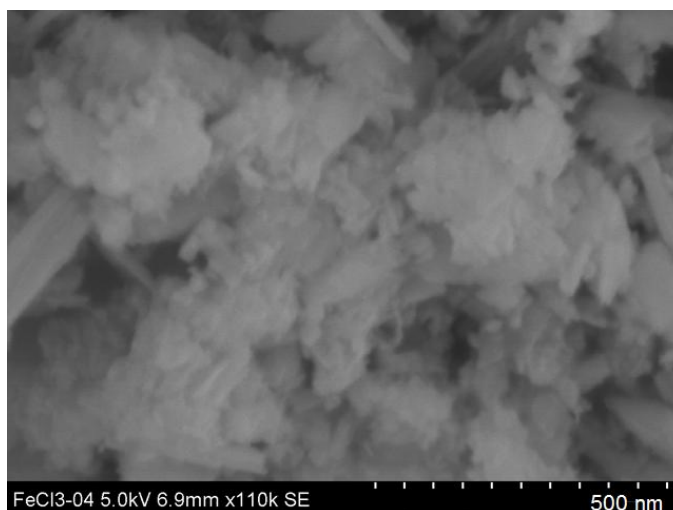
**Obr. 29** : Mössbauerovo spektrum ( $T = 293 \text{ K}$ ), reakce  $\text{FeCl}_3 + \text{ZVI}$ , trvající 1h

**Pravděpodobný průběh reakce při ustálení rovnováhy:**



**Tab. 12** : Parametry vyhodnoceného Mössbauerova spektra a přiřazení železo obsahujících fází ve vzorku získaném reakcí  $\text{FeCl}_3 + \text{ZVI}$ , trvající 1h:

Typ spektra	Fáze	Atomová procenta Fe $\pm 2 \%$	Izomerní posun (mm/s) $\pm 0,01$	Kvadrupólové štěpení (mm/s) $\pm 0,01$	Šířka čáry (mm/s) $\pm 0,01$	Hyperjemné mag. pole (T) $\pm 0,3$
dublet	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	58	0,35	0,74	0,63	---
sextet	$\text{Fe}(0)$	21	0	-0,01	0,39	33,2
sextet	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (tetra)	12	0,25	0,04	0,66	48,9
sextet	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (okta)	9	0,62	-0,01	0,68	44,7



**Obr. 30:** Snímek ze SEM - reakce  $\text{FeCl}_3$  s ZVI, 110 000x zvětšený

## 4. Závěr:

Cílem mé práce bylo zjistit, jak reagují různé oxidační stavy Fe mezi sebou, sledování těchto reakcí pomocí Mössbauerovy spektroskopie, co se s jednotlivými oxidy železa děje, co vzniká a speciálně jsem sledoval neobvyklé průběhy těchto reakcí. Provedl jsem několik skupin experimentů. Kapitoly byly členěny systematicky podle zvolených reaktantů. Uvedené cíle se prakticky podařilo splnit.

Nejprve jsem se zabýval reakcemi vyšších oxidačních stavů Fe(IV,V,VI) s deionizovanou vodou, které byly sledovány pomocí Mössbauerovy spektroskopie za nízkých teplot. Fe(IV) bylo velice reaktivní a po jedné sekundě trvání reakce s vodou se kompletně zredukovalo na Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Při reakci Fe(V) s H<sub>2</sub>O docházelo po 1 s trvání reakce Fe(V) k disproportionaci na Fe(VI) a a na Fe(III), které se následně vysráželo na Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Fe(VI) se v přítomnosti H<sub>2</sub>O ani po 5 minutách trvání reakce téměř vůbec neredukovalo. Lze tedy konstatovat, že Fe(VI) je ze všech vyšších oxidačních stavů železa v reakci s vodou nejstabilnější.

Ve druhé kapitole jsem se zabýval reakcemi Fe(IV,V,VI) s Fe(II) ve formě bezvodého síranu železnatého a chloridu železnatého. Tyto reakce jsem studoval pomocí Mössbauerovy spektroskopie při pokojové teplotě. Zajímalo mne, zda-li má různá forma (funkční skupina) sloučeniny dvojmocného železa vliv na průběh studovaných reakcí. Při reakci Fe(IV), Fe(V) s Fe(II) mi vznikal vždy jako výsledný produkt reakce Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se superparamagnetickou frakcí. Přiměřeně se lišil ve specifických plochách povrchu (Fe(IV) + FeSO<sub>4</sub> 118 m<sup>2</sup>/g, Fe(V) + FeSO<sub>4</sub> 155 m<sup>2</sup>/g, Fe(IV) + FeCl<sub>2</sub> 105 m<sup>2</sup>/g, Fe(V) + FeCl<sub>2</sub> 185 m<sup>2</sup>/g). Tyto rozdíly odrážejí odlišnou střední velikost částic. Tvorba relativně větších částic byla též potvrzena charakterem odpovídajících Mössbauerových spekter, kde byla pozorována relaxační komponenta či magneticky uspořádaná komponenta (sextet).

Významný rozdíl ve vlastnostech produktů byl ovšem pozorován u reakce Fe(VI) s Fe(II) ve formě sloučeniny FeCl<sub>2</sub> a Fe(VI) s Fe(II) ve formě sloučeniny FeSO<sub>4</sub> a reakce Fe(VI) s Fe(III) ve formě FeCl<sub>3</sub>. Vznikal vždy stejný produkt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lišící se výrazně velikostmi částic, tedy i specifickou plochou povrchu. Byly potvrzeny relativně velké částice o specifické ploše povrchu 22 m<sup>2</sup>/g pro Fe(VI)

s  $\text{FeSO}_4$  a oproti tomu malé částice (nano) o specifické ploše povrchu  $369 \text{ m}^2/\text{g}$  pro reakci  $\text{Fe(VI)}$  s  $\text{FeCl}_2$ . Pro výsledný produkt reakce  $\text{Fe(VI)}$  s  $\text{FeCl}_3$  byla specifická plocha povrchu rovna  $194 \text{ m}^2/\text{g}$ . Vytvořily se zde tedy přibližně o polovinu větší částice než při reakci  $\text{Fe(VI)}$  s  $\text{FeCl}_2$ .

Poslední kapitola se věnovala reakcím vyšších i nižších oxidačních stavů železa se ZVI. Produkty pěti různých reakcí  $\text{Fe(IV)}$ ,  $\text{Fe(VI)}$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  a  $\text{FeSO}_4$  se ZVI ve vodě zastavené po 1 h byly v Mössbauerově spektru, měřeném při pokojové teplotě, vždy zastoupeny čtyřmi komponentami, které se od sebe kvalitativně nijak významně nelišily. Produktem těchto reakcí bylo superparamagnetické  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (dublet) a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (2 sextety odpovídající tetraedrickým a oktaedrickým pozicím atomů železa). Pro železo v oxidačním stavu  $\text{Fe(V)}$  v reakci se ZVI se v Mössbauerově spektru objevují pouze 2 komponenty, a to ZVI a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Zde také zůstal po ukončení reakce největší podíl ZVI ze všech sloučenin, a to 78 at% Fe, tedy se této reakce ZVI téměř vůbec nezúčastnilo (výchozí produkt ZVI obsahoval 80 at% Fe). Nejvíce ZVI se zoxidovalo v reakci ZVI s  $\text{FeCl}_3$ . Z původních 74 at% Fe zůstalo po reakci 21 at% Fe ZVI. Co se týče specifické plochy povrchu, obecně se při reakcích ZVI s jednotlivými oxidačními stavy železa tvořily relativně větší nanočástice ( $30\text{--}72 \text{ m}^2/\text{g}$ , což při kulovitém tvaru odpovídá velikosti přibližně 20 nm). Největší specifickou plochu povrchu měl vzorek při reakci  $\text{Fe(V)}$  se ZVI, a to  $72 \text{ m}^2/\text{g}$ . Nejnižší naopak produkt reakce  $\text{FeCl}_2$  se ZVI ( $31 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Tato práce byla pouze úvodem do tématu studia reakcí různých oxidačních stavů železa ve vodné fázi. Prováděna byla pouze měření za jednoho časového intervalu průběhu reakce (1h). V možných pozdějších pracích by bylo třeba provést nízkoteplotní Mössbauerovské měření a zároveň zjistit průběh reakcí po delší reakční době (2 h, 3 h...). Dále by také bylo vhodné pro lepší ohodnocení velikosti částic využít transmisní elektronovou mikroskopii místo mnou využitě skenovací elektronové mikroskopie. Ta byla ovšem v době mých experimentů plně vytížena pro komerční účely. Další možná metoda sledování produktů těchto reakcí je rentgenová prášková difrakce, ovšem u této metody je nevýhoda v obtížné identifikaci některých neznámých fází v databázi.

## 6.SUMMARY

The aims of the thesis were to study the reaction of different states of Fe oxidation with the use of Mössbauer spectroscopy; to observe the changes of iron oxides and subsequent occurrences and to focus especially on the unusual courses of aforementioned reactions. I made several different groups of experiments using various techniques. The chapters were sorted systematically according to the reagents used. The designated aims were successfully achieved.

I started with the reactions of higher oxidation states of Fe(IV,V,VI) with deionized water, studied through the use of Mössbauer spectroscopy at low temperature. Fe(IV) was very reactive and was reduced to  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  after one second of the process. During the same time, Fe (V) reacting with  $\text{H}_2\text{O}$  disproportionated to Fe(VI) and Fe(III), consequentially condensing to  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Fe(VI) did not undergo any kind of significant reduction 5 minutes through the reaction. Therefore, it is safe to assume that Fe(VI) is the most stable state of higher oxidation of Fe when reacting with water.

The second chapter covers the reaction of Fe(IV,V,VI) with Fe(II) in the form of dehydrated Iron(II) sulfate and Iron(II) chloride. The reactions were studied with the use of Mössbauer spectroscopy at room temperature. The main question was to what extent was the different form (functional group) of compound diatomic iron affecting the reactions. In the reaction of Fe(IV), Fe(V) and Fe(II) the outcome was always  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with superparamagnetic fraction. The outcome differed proportionately in specific surface areas (Fe(IV) +  $\text{FeSO}_4$  118  $\text{m}^2/\text{g}$ , Fe(V) +  $\text{FeSO}_4$  155  $\text{m}^2/\text{g}$ , Fe(IV) +  $\text{FeCl}_2$  105  $\text{m}^2/\text{g}$ , Fe(V) +  $\text{FeCl}_2$  185  $\text{m}^2/\text{g}$ ). These differences reflect the different median diameter of particles. The production of relatively bigger particles was also confirmed with the use of Mössbauer spectrometer. The relaxation constituent or magnetically arranged constituent (sextet) was observed

The significant difference in the characteristics of the products was observed in the reaction of Fe(VI) with Fe(II) in form of compound of  $\text{FeCl}_2$  and Fe(VI) with Fe(II) in compound of  $\text{FeSO}_4$  and reaction of Fe(VI) with Fe(III) in form of  $\text{FeCl}_3$ . The outcome was always the same product –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , which differed by various size of

particles and thus in the specific surface area size. Relatively big particles were confirmed, with the specific surface area of  $22\text{m}^2/\text{g}$ , for Fe(VI) with  $\text{FeSO}_4$ , compared to small (nano) particles with the specific surface area of  $369\text{m}^2/\text{g}$  for the reaction of Fe(VI) with  $\text{FeCl}_2$ . The specific surface area of the product of reaction of Fe(VI) with  $\text{FeCl}_3$  was equal to  $194\text{m}^2/\text{g}$ . Approximately half bigger particles were produced when compared to the outcomes of the reaction of Fe(VI) with  $\text{FeCl}_2$ .

The last chapter focused on the reactions of higher and lower oxidation states of iron with ZVI. The products of five different reactions of Fe(IV), Fe(VI),  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  a  $\text{FeSO}_4$  with ZVI in water were stopped after 1 hour and examined with the use of Mössbauer spectroscopy at room temperature, were always represented with four constituents which did not qualitatively differ. The product of these reactions was superparamagnetic  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (doublet) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (2 sextets appropriate to tetrahedron and octahedron positions of iron atoms). For iron in oxidation state Fe(V) in reaction with ZVI, only two constituents occur in Mössbauer spectroscopy, i.e. ZVI and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Also, after the end of the reaction the highest proportion of ZVI (78 at% Fe), thus it had minimal participation in the reaction (outcome product of ZVI contained 80at% Fe). ZVI oxidized the most in reaction with  $\text{FeCl}_3$ , where from the original 74 at% Fe only 21 at% Fe ZVI was present. The specific surface area in the reaction with ZVI with the oxidation states of iron generally produced bigger nanoparticles ( $30\text{-}72\text{m}^2/\text{g}$ , which at sphere shape equals to approximately 20 nm). The biggest specific surface area was present in the sample in the reaction of Fe(V) with ZVI ( $72\text{m}^2/\text{g}$ ). The smallest in the product of reaction of  $\text{FeCl}_2$  with ZVI ( $31\text{m}^2/\text{g}$ ).

This work was only an introduction to the study of reactions of various oxidation states of iron in the aqueous phase. It was performed only for set measurement of time interval of the reaction (1h). The possible continuation of work would require low-temperature Mössbauer measurements and the observation of the reactions after a longer reaction time (2h, 3h,...). Furthermore, it would also be useful for better evaluation of the particle size to use transmission electron microscope instead of the used scanning electron microscope. Another possible method of monitoring the products of these reactions is the X-ray powder diffraction, but this method has difficulties to identify some unknown phases in the database.

## 7.Literatura:

1. Machala, L.;Tucek, J;Zboril, R. Polymorphous transformations of nanometric iron (III) oxide: a review. *Chem. Mater.* 3255–3272 (2011). at <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm200397g>>
2. Zhang, L;Fang, M. Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement. *Nano Today* **5**, 128–142 (2010).
3. Tuček, J. 57 Fe Mössbauerova spektroskopie. *cyklus přednášek, Olomouc UP* (2012).
4. Barthelmy, D. Mineral Species containing Iron. In: Mineralogy Database. [citace 2014-02-25]. (2010). at <<http://webmineral.com/chem/Chem-Fe.shtml> >
5. Hlaváček, A. Nanočástice a jejich biokonjugáty. [citace 2014-01.22.] (2011). at <[http://www.nanobio.cz/articles.php?article\\_id=6](http://www.nanobio.cz/articles.php?article_id=6)>
6. Klimkova, S. *et al.* Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching. *Chemosphere* **82**, 1178–84 (2011).
7. Cornel, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides, 2nd Edition.* 664 (Weinheim, Germany, Wiley-VC, 2003).
8. Zboril, R;Mashlan, M;Petridis, D. Iron (III) oxides from thermal processes synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications. *Chem. Mater.* 969–982 (2002). at <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm0111074>>
9. Tucek, J;Zboril, R;Namai, A;Ohkoshi, S.  $\mu$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling. *Chem. Mater.* **22**, 6483–6505 (2010).
10. Zbořil, R. Nanočástice oxidů železa připravené reakcí v pevné fázi: mechanismus tvorby, vlastnosti, aplikace. 1 (2005). at <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:N>>

anochástice+oxidů+železa+připravené+reakcí+v+pevné+fázi:+mech  
anismus+tvorby,+vlastnosti,+aplikace#0>

11. Vojtěch D. *Kovové materiály*. (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006).
12. Sharma, V.K.; Luther, G.W.; Millero, F. Mechanisms of oxidation of organosulfur compounds by ferrate(VI). *Chemosphere* **82**, 1083–9 (2011).
13. Gupta, A.K.; Gupta, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials* **26**, 3995–4021 (2005).
14. Li, X.; Elliott, D.W.; Zhang, W. X. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **31**, 111–122 (2006).
15. Li, L. *et al.* Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **36**, 405–431 (2006).
16. Lowry, G.; Johnson, K. V. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 5208–5216 (2004).
17. Cao, J.; Zhang, W. X. Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles. *J. Hazard. Mater.* **132**, 213–219 (2006).
18. Lien, H.L.; Zhang, W. X. Dechlorination of chlorinated methanes in aqueous solutions using nanoscale bimetallic particles. *J. Environ. Eng.* **125**, 1042–1047 (1999).
19. Yuvakkumar, R.; Elango, V.; Rajendran, V.; Kannan, N. Preparation and characterization of zero valent iron. *Dig. J. Nanomater. Biostructures* **6**, 1771–1776 (2011).
20. Schrick, B.; Hydutsky, B. W. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chem. Mater.* **21**, 2187–2193 (2004).



21. Sun, Y.P.; Li, X.Q.; Cao, J.; Zhang, W.; Wang, H. P. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **120**, 47–56 (2006).
22. Henn, K. W.; Waddill, D. W. Utilization of nanoscale zero-valent iron for source remediation—A case study. *Remediat. J.* **16**, 57–77 (2006).
23. Sarathy, V.; Tratnyek, P.G; Nurmi, J. T. Aging of Iron Nanoparticles in Water: Effects on Structure and Reactivity. *J. Phys. Chem. C* **112**, 2286–2293 (2008).
24. Reinsch, B. C.; Forsberg, B. P. . L. & K.; Christopher, S.; Lowry, G. V. Chemical transformations during aging of zerovalent iron nanoparticles in the presence of common groundwater dissolved constituents. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 3455–3461 (2010).
25. Černík, M. Použití nanočástic elementárního železa pro redukce kontaminantů in-situ. *Habilitační práce, Lib.* 124 (2006).
26. Rickerby, D.; Morrison, M. Nanotechnology and the environment a European perspect. *Sci. Technol. Adv. mater* **8**, 19–24 (2007).
27. Saxony, L.; Parbs, D. . B. D. A. State of the art report inventory on already demonstrated innovative remediation technologies. *Eur. Platf. Demonstr. Effic. Soil Groundw. Remediat.* 126–145 (2006).
28. Sarkar, A.; Seth, D.; Neathery, J. K.; Hamdeh, H.; Davis, B. H. Fischer–Tropsch Synthesis: Morphology, Phase Transformation and Particle Size Growth of Nano-scale Particles. *Catal. Letters* **117**, 1–17 (2007).
29. Další aplikace nanočástic Fe<sup>0</sup>. at <<http://www.nanoiron.cz/cs/dalsi-aplikace>>
30. Noubactep, C. Review: The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron. *Water SA* **36**, 663–670 (2010).
31. Fenton, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.* **65**, 899–911 (1894).

32. Fenton, H.J.H.; Jackson, H. J. The oxidation of polyhydric alcohols in presence of iron. *J. Chem. Soc.* **75**, 1–11 (1899).
33. Walling, C.; El-Taliawi, G.M.; Johnson, R. A. Fenton's reagent. IV. Structure and reactivity relations in the reactions of hydroxyl radicals and the redox reactions of radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 133–139 (1974).
34. Haber F., W. J. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.* **147**, 332–351 (1934).
35. Dixon, W.T.; Norman, O. R. C. Electron spin resonance studies of oxidation. Part II. Aliphatic acids and substituted acids. *J. Chem. Soc.* **701**, 3625–3634 (1964).
36. Bigda, R. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.* **91**, 62–66 (1995).
37. Laat, H.; Gallard, J. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2726–2732 (1999).
38. Cornel, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses.* 47–53 (Weinheim, Germany, Wiley-VC, 2003).
39. Herchel, R.; Tuček, J.; Trávníček, Z. *Střídavá susceptibilita a vysokoteplotní magnetická měření a jejich využití v chemii a fyzice.* 37–39 (2009). at [http://apfyz.upol.cz/ucebnice/down/Ulohy\\_AC.pdf](http://apfyz.upol.cz/ucebnice/down/Ulohy_AC.pdf), 28.11.2011.>
40. Tuček, J.; Zbořil, R.; Petridis, D. Maghemite Nanoparticles by View of Mössbauer Spectroscopy. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 926–947 (2006).
41. Kameníček, J.; Šindelář, Z.; Pastorek, R.; Kašpárek, F. *Anorganická chemie.* 268 (2006).
42. Coey, J. M. D.; Khalafalla, D. Superparamagnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. status solid Apl. Mater. Sci.* **11**, 229–241 (1972).

43. Murad, E. Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe<sup>0</sup>. *Iron Soils Clay Miner. NATO ASI Ser.* **217**, 309–350 (1987).
44. Company offer Products with antibacterial effects. 1 (2004). at <<http://www.nanoklastr.cz/soubor/nanotrade-aj/>>
45. Jeannot, C.; Malaman, B.; Gérardin, R.; Oulladiaf, B. Synthesis, Crystal and Magnetic Structures of the Sodium Ferrate (IV) Na<sub>4</sub>FeO<sub>4</sub> Studied by Neutron Diffraction and Mössbauer Techniques. *J. Solid State Chem.* **165**, 266–277 (2002).
46. Sharma, V.; Kazama, F.; Jiangyong, H.; Ray, A. Ferrates (iron (VI) and iron (V)): environmentally friendly oxidants and disinfectants. *J. Water Heal.* **3**, 1–15 (2005).
47. Klemm, W.; Agosto, n G.H.; Harte, W. H. Flow of Gasoline Thickened by Napalm. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 1017–1019 (1954).
48. Hopper, W.; Mader, K. *Inorganic chemistry in tables. Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **592**, 51 (1990).
49. Bielski, B.H.J.; Cabelli, D. E. Highlights of Current Research Involving Superoxide and Perhydroxyl Radicals in Aqueous Solutions. *Int. J. Radiat. Biol.* **59**, 291–319 (1991).
50. Rush, J.D.; Zhao, Z.; Bielski, B. H. J. Reaction of ferrate(VI)/ferrate(V) with hydrogen peroxide and superoxide anion- a stopped flow and premix pulse radiolysis study. *Free Radic. Res.* **24**, 187–192 (1996).
51. Sharma, V. K. Oxidation of inorganic contaminants by ferrates (VI, V, and IV)-kinetics and mechanisms: a review. *J. Environ. Manage.* **92**, 1051–73 (2011).
52. Namai, A.; Kurahashi, S.; Hachiya, H. High magnetic permeability of ε-GaxFe<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> magnets in the millimeter wave region. *J. Appl. Phys.* **107**, 3 (2010).
53. Wood, R. H. The heat, free energy and entropy of the ferrate(VI) Ion. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2038–2041 (1958).

54. Lee, D. G.; Gai, H. Kinetics and mechanism of the oxidation of alcohols by ferrate ion. *Can. J. Chem.* **71**, 1394–1400 (1993).
55. Thompson, G.W.; Ockerman, L.T.; Schreyer, J. M. Preparation and purification of potassium ferrate(VI). *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1379 (1951).
56. Sharma, V. K.; Burnett, Ch.R.; O'Connor, D.B.; Cabelli, D. Iron(VI) and iron(V) oxidation of thiocyanate. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 4182–4186 (2002).
57. Delaude, L.; Laszlo, P. A novel oxidizing agent based on potassium ferrate(VI). *J. Org. Chem.* **61**, 6360–6370 (1996).
58. Bailie, A.G; Bouzek, K. Solubility of potassium ferrate in 12 M alkaline solutions between 20° C and 60° C. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **66**, 35–40 (1996).
59. Cici, M.; Cuci, Y. Production of some coagulant materials from galvanizing workshop waste. *Waste Manag.* **17**, 407–410 (1997).
60. Neveux, N.; Aubertin, N.; Gerardin, R.; Evrard, O. *Chemical Water and Wastewater Treatment III. Chem. Water Wastewater Treat. III* **6**, 95–103 (1994).
61. Bouzek, K.; Rous, I. Influence of anode material on current yield during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution Part III : Current efficiency during anodic dissolution of pure iron to ferrate (VI) in concentrated alkali hydroxide solutions. *J. Appl. Electrochem.* **27**, 679–684 (1997).
62. Licht, S.; Tel-Vered, R.; Halperin, L. Direct electrochemically preparation of ferrates, super iron battery compounds. *Electrochem. Communilty* **4**, 933 (2002).
63. Robinson, R.K.; Murmann, P. R. Inorganic Chemistry of the Transition Elements. *Water Res.* **8**, 943 (1974).
64. Sharma, V. Potassium ferrate(VI):an enviromentally friendly oxidant. *Adv. Environ. Res.* **6**, 143–156 (2002).

65. Carr, J.D.; Kelter, P. B. Properties of Ferrate (VI) in Aqueous solution: An Alternative Oxidant in Water Treatment. in *Proc. Conf. Water Chem. environment Impact Heal. Eff.* 1285–1298 (1985).
66. Sylvester, P.; Rutherford, L.A.; Gonzales, M.Jr.A.; Kim, J. Ferrate treatment for removing chromium from high-level radioactive tank waste. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 216–221 (2001).
67. William, D.H.; Riley, J. T. Preparation and alcohol oxidation studies of the ferrate(VI) ion. *Inorganica Chim. Acta* **8**, 177 (1974).
68. Licht, S.; Ghosh, S. High power BaFe(VI)O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> composite cathode alkaline super-iron batteries. *J. Power Sources* **19**, 465–468 (2002).
69. Licht, S.; Naschitz, V.; Ghosh, S. Silver mediation of Fe(VI) charge transfer: activation of the K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> super-iron cathode. *J. Phys. Chem.* **106**, 5947–5955 (2002).
70. Dickson, D. P. E.; Berry, F. J. *Mössbauer Spectroscopy*. 286 (Cambridge University Press, 1986).
71. Yoshida, Y.; Langouche, G. *Mössbauer Spectroscopy Tutorial Book*. 2 (2013).
72. Machala, L. *Základy Mössbauerovy spektroskopie. cyklus přednášek* 26 (2012).
73. May, L. *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*. New york plenum Press 12–15 (Spinger US, 1971).
74. Long, G. J. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*. 668 (1985).
75. Filip, J.; Novák, M. Úloha železa a vodíku v krystalové struktuře Ba-Li Obsahujících Silikátů. 17–23 (2008).
76. Gibb, T. C. *Principles of Mössbauer Spectroscopy*. 22–23 (Studies in Chemical Physics, 1980).
77. Pound, R.V.; Rebka, G. A. J. Gravitational Red Shift in Nuclear Resonance. *Phys. Rev. Lett.* **3**, 439 (1959).

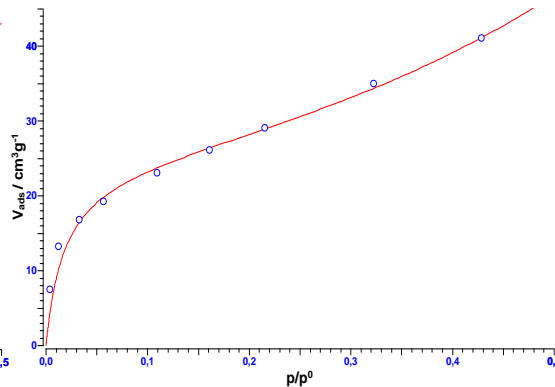
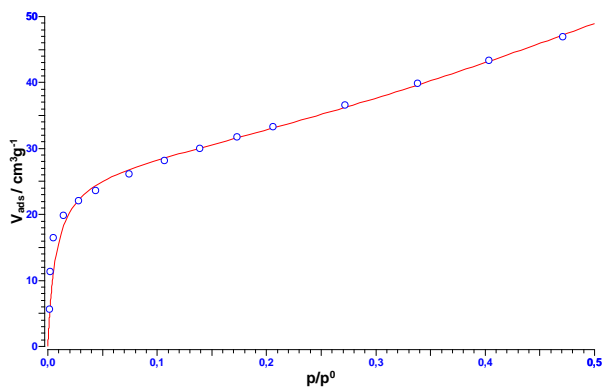
78. Kistner, O.C.; Sunyar, A. W. Evidence for Quadrupole Interaction of Fe<sup>57m</sup>, and Influence of Chemical Binding on Nuclear Gamma-Ray Energy. *Phys. Rev. Lett.* **4**, 412–415 (1960).
79. Černý, A.; Jančík, D. Modul řízení pohybového zařízení Mössbauerova spektrometru s digitální PID regulací. 13 (2011).
80. Kubínek, R. *Jak měřit „NANO“ – Nástroje pro měření a vyhodnocování nanostruktur. Univerzita Palackého Olomouc* 1–30 (2010).
81. Vůjtek, M.; Kubínek, R.; Mašláň, M. *Nanoskopie*. 103–106 (2012).
82. Kruk, M.; Mietek, J. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chem. Mater.* **13**, 3169–3183 (2001).
83. Serwicka, E. M. Surface area and porosity, X-ray diffraction and chemical analyses. *Catal. today* **56**, 335–346 (2000).
84. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Gases in Multimolecular Layers. *Contrib. from Bur. Chem. soils Georg. Washingt. Univ.* **407**, 1–5 (1936).
85. Pechoušek, J. *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu - cyklus přednášek*. 1–19 (2010).
86. Pechoušek, J. *Spektroskopické techniky- cyklus přednášek*. 5–10 (2012).
87. Vertes, A.; Korecz, L.; Burger, K. *Mössbauer spectroscopy*. 222–223 (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1979).
88. Poole, C.H.P.; Owens, F. J. *Introduction of Nanotechnology*. 400 (John Wiley and Sons Inc., 2003).
89. Greenwood, N.N.; Gibb, T. C. *Mössbauer Spectroscopy*. 659 (Chapman & Hall Ltd., 1971).
90. Zapletalová, J. Mechanismus reakce nulamocného železa [Fe(0)] železa a charakterizace vzniklých produktů. 35–37 (2012).

91. Machala, L. Tepelné rozklady železo obsahujících sloučenin pohledem Mössbauerovy spektroskopie ( habilitační práce ). (2008).
92. Kim, J.; Magesh, C.; Youn, D. H. Single-crystalline, wormlike hematite photoanodes for efficient solar water splitting. *Sci. Rep.* **3**, 3 (2013).
93. Rashmi, S. H.; Madhu, G. M.; Kittur, A. A. . & Suresh, R. Synthesis, characterization and application of zero valent iron nanoparticles for the removal of toxic metal hexavalent chromium from aqueous solution. in *Int. J. Curr. Eng. Technol.* 37–42 (2013).
94. Wang, Q.; Geng, B.; Yang, S. Supplementary online materials for Modified Kirkendall Effect for Fabrication of Magnetic Nanotubes. *R. Soc. Chem.* 2–5 (2010).

## 8.Přílohy (BET 3 model)

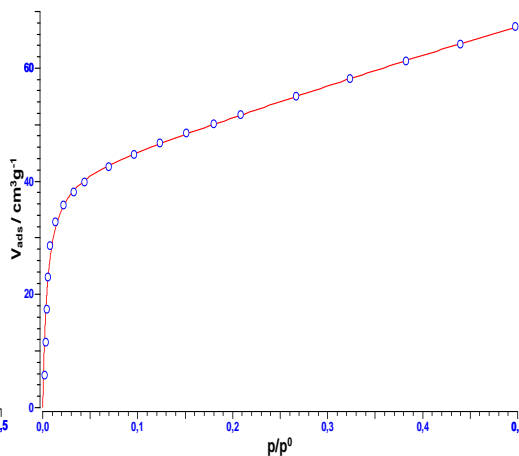
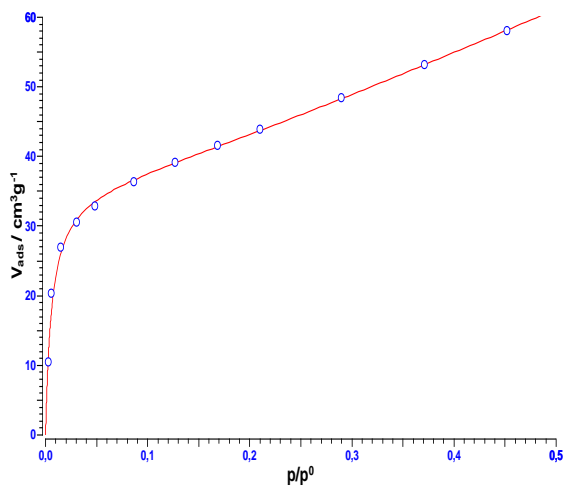
T5: Fe(IV)+FeSO<sub>4</sub> : BET = 118 m<sup>2</sup>/g

T6: Fe(IV) + FeCl<sub>2</sub> : BET = 105 m<sup>2</sup>/g



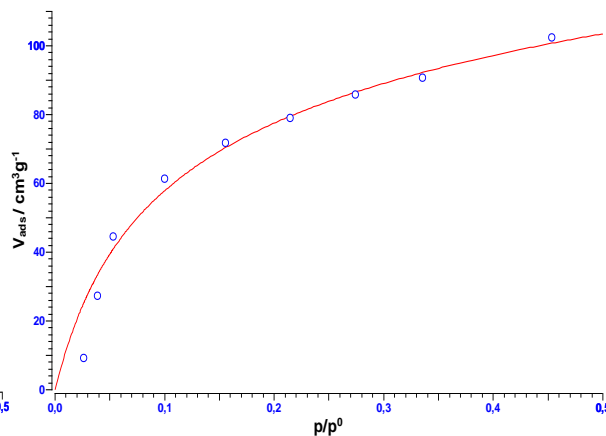
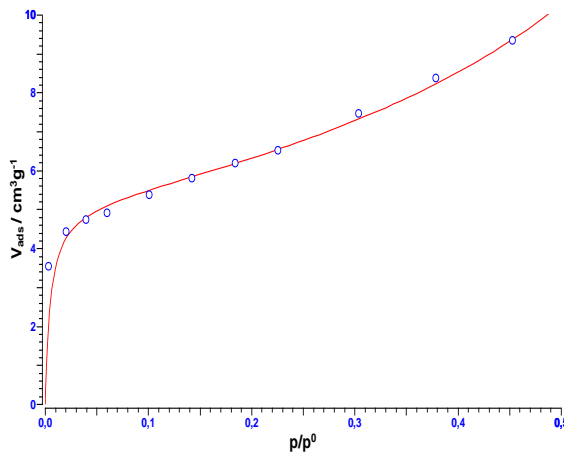
T7: Fe(V) + FeSO<sub>4</sub> : BET = 155 m<sup>2</sup>/g

T8: Fe(V) + FeCl<sub>2</sub>:BET = 185 m<sup>2</sup>/g



T9: Fe(VI) + FeSO<sub>4</sub> : BET = 22 m<sup>2</sup>/g

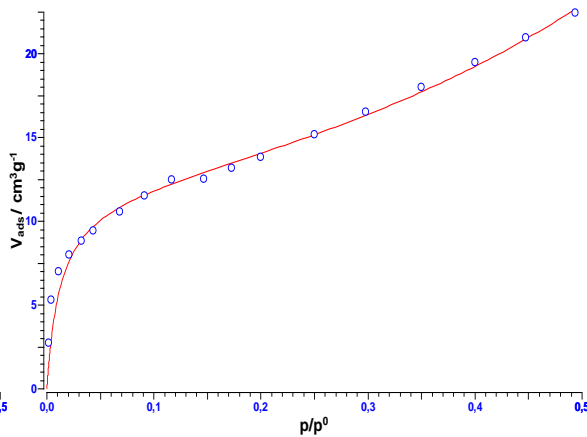
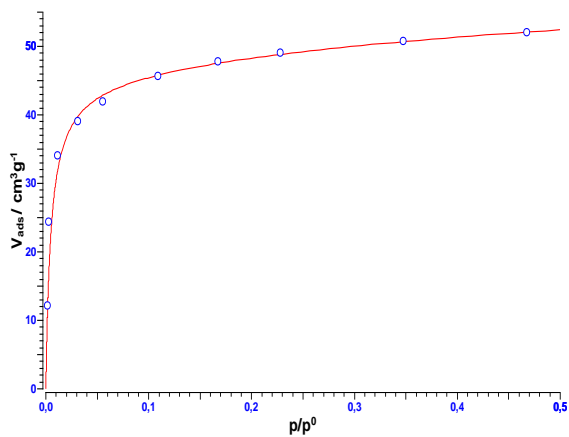
T10: Fe(VI) + FeCl<sub>2</sub> : BET = 369 m<sup>2</sup>/g





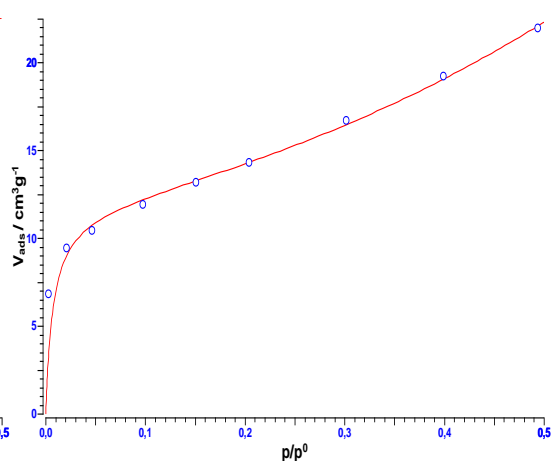
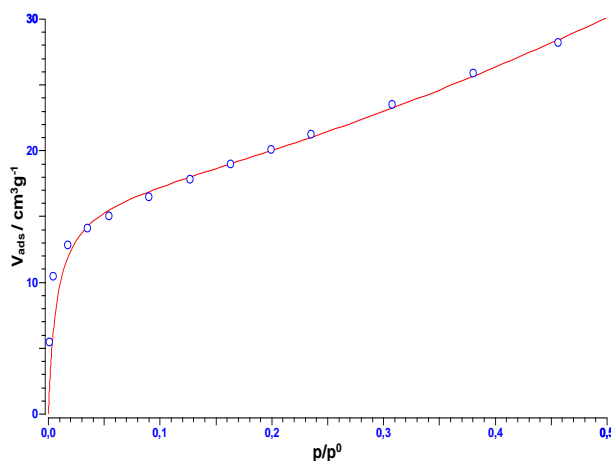
T11: Fe(VI) + FeCl<sub>3</sub> : BET = 194 m<sup>2</sup>/g

T12: Fe(IV) + Fe(0) : BET = 51 m<sup>2</sup>/g



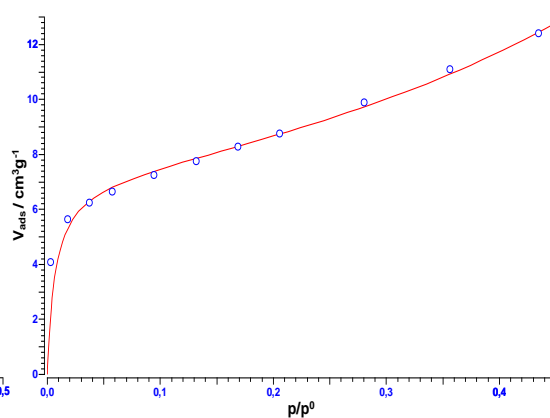
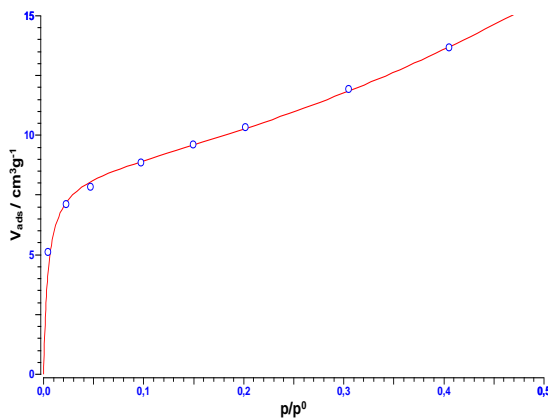
T13: Fe(V) + Fe(0) : BET = 72 m<sup>2</sup>/g

T14: Fe(VI) + Fe(0) : BET = 51 m<sup>2</sup>/g



T15: FeSO<sub>4</sub> + Fe(0) : BET = 36 m<sup>2</sup>/g

T16: FeCl<sub>2</sub> + Fe(0) : BET = 31 m<sup>2</sup>/g



T17: FeCl<sub>3</sub> + Fe(0) : BET = 57 m<sup>2</sup>/g

