

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**  
**Přírodovědecká fakulta**  
**Katedra fyzikální chemie**

*Vliv syntetických podmínek na katalytické vlastnosti  
oxidů železa, připravených reakcí v pevné fázi*

**DISERTAČNÍ PRÁCE**

**RNDr. Čeněk Gregor**

**Školitel:**  
**Prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.**

**Olomouc 2010**

# OBSAH

<b>Seznam publikací .....</b>	<b>4</b>
<b>Úvod .....</b>	<b>5</b>
<b>1 Oxidy železa.....</b>	<b>9</b>
1.1 Hematit ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	10
1.2 Maghemit ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	12
1.3 Amorfní Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	13
<b>2 Mössbauerova spektroskopie .....</b>	<b>14</b>
2.1 Izomerní posun .....	15
2.2 Kvadrupólové štěpení .....	16
2.3 Magnetické štěpení .....	17
<b>3 Katalýza .....</b>	<b>19</b>
3.1 Heterogenní katalýza .....	20
3.1.1 Oxidačně redukční katalýza.....	23
3.1.2 Acidobazická katalýza .....	24
3.2 Kinetika heterogonně katalyzovaných reakcí.....	26
3.2.1 Vliv teploty .....	30
<b>4 Katalytický rozklad H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> .....</b>	<b>32</b>
<b>5 Termická dekompozice dihydrátu šťavelanu železnatého</b>	<b>34</b>
<b>6 Experimentální metody a postupy .....</b>	<b>36</b>
6.1 Příprava vzorků a provedení termické dekompozice.....	36
6.2 Měření katalytické aktivity .....	37
6.3 Další experimentální metody .....	37
<b>7 Výsledky experimentálních měření a diskuze .....</b>	<b>39</b>
7.1 Termicky indukovaná dekompozice FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O .....	39
7.2 Mössbauerova spektroskopie.....	40
7.3 XRD difrakční analýza .....	52

7.4	TEM, SEM.....	56
7.5	Specifická plocha povrchu.....	65
7.6	Katalytická aktivita vzorků při rozkladu peroxidu vodíku.....	66
<b>8</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>73</b>
<b>9</b>	<b>Summary .....</b>	<b>75</b>
<b>10</b>	<b>Literatura .....</b>	<b>79</b>

## SEZNAM PUBLIKACÍ

- 1) M. Hermanek, R. Zboril, I. Medrik, J. Pechousek, **C. Gregor**: Catalytic efficiency of iron(III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: Competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles  
*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10929
- 2) J. Hrbac, **C. Gregor**, M. Machova, J. Kralova, T. Bystron, M. Ciz, A. Lojek: Nitric oxide sensor based on carbon fiber covered with nickel porphyrin layer deposited using optimized electropolymerization procedure  
*Bioelectrochemistry* **2007**, *71*, 46
- 3) M. Pekarova, J. Kralova, L. Kubala, M. Ciz, A. Lojek, **C. Gregor**, J. Hrbac: Continuous electrochemical monitoring of nitric oxide production in murine macrophage cell line RAW 264.7  
*Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *394*, 1497
- 4) **C. Gregor**, M. Hermanek, D. Jancik, J. Pechousek, J. Hrbac, R. Zboril: Effects of surface area and crystal structure on catalytic efficiency of iron(III) oxide nanoparticles in hydrogen peroxide decomposition  
*Eur. J. Inorg. Chem.* (akceptováno)
- 5) V. Halouzka, P. Jakubec, **C. Gregor**, D. Jancik, G. Valaskova, K. Papadopoulos, T. Triantis, J. Hrbac: Silver-Nafion coated carbon fiber microelectrode as amperometric sensor of hydrogen peroxide  
*Sens. Actuator B-Chem.* (recenzní řízení)

# ÚVOD

Podrobný výzkum vlastností oxidů železa zaujímá v současné vědě stále významnější místo, neboť tyto sloučeniny se řadí k takřka nenahraditelným materiálům s mnohostranným využitím. Jejich existence a výskyt je znám v několika různých formách: Oxid, v jehož struktuře nalézáme dvojmocné železo se v přírodě vyskytuje ve formě minerálu, známého jako wüstit. Ačkoliv hovoříme o oxidu železnatém, je nutno podotknout, že jej prakticky nelze připravit ve složení, odpovídajícímu stechiometrii vzorce FeO. Oxid železnato-železitý (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) je znám jako magnetit a již před mnoha staletími byl používán k výrobě kompasů. Hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) patří do skupiny oxidů železitých, přičemž kromě této hexagonální, resp. kubické spinelové modifikace je znám i amorfní Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kubický  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a kosočtverečný  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Posledně jmenované formy však byly syntetizovány jen za laboratorních podmínek. Všeobecně se k oxidům železa řadí i hydratované oxidy železité (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O – ferrihydrit), hydroxidy a hydroxid-oxid železitý, taktéž se vyskytující v několika strukturních formách (např.  $\alpha$ -FeOOH – goethit,  $\gamma$ -FeOOH – lepidokrokit,  $\beta$ -FeOOH – akaganeit,  $\delta'$ -FeOOH – feroxyhyt atd.) [1].

Intenzivně se však bádá i nad fyzikálně-chemickými podmínkami přípravy oxidů z různých prekurzorů, neboť velmi podstatně ovlivňují kvalitativní charakteristiky produktů a následně tedy i možnosti jejich aplikace. K základním parametrům, jež propůjčují oxidům železa odlišné vlastnosti a rozhodují tak o jejich praktickém využití, náleží struktura, velikost a morfologie částic, resp. jejich aglomerátů. V souvislosti s rozměry jednotlivých částic se v posledních letech hojně rozšířilo používání předpony „nano“. Hovoříme-li tedy např. o nanomateriálech, máme tím na mysli látky obsahující objekty, jejichž velikost alespoň v jednom rozměru nepřesahuje 100 nm. Existuje celá řada postupů, jimiž jsou oxidy železa připravovány v dimenzích tohoto nanosvěta, jmenovat můžeme kupříkladu pyrolýzu roztoků (resp. plynné fáze), obsahujících organokovové sloučeniny železa, či železité ionty v kyslíko-vodíkovém plameni [2, 3]. Další možností je elektrochemická syntéza [4], při které je velikost částic řízena proudovou hustotou, syntéza sonochemická [5], metoda odpařování a kondenzace [6], mikroemulzní technika [7, 8], či termický rozklad prekurzorů v pevné fázi [9, 10] atd. Své uplatnění nacházejí oxidy železa i v oblasti nanokompozitů, k jejichž přípravě se

využívají i tzv. sol-gel metody [11, 12], metody precipitační [13] nebo již výše zmíněné termické dekompozice [14].

Široká škála postupů, použitelných při přípravě nanomateriálů obsahujících oxidy železa, odpovídá ještě daleko rozsáhlejším možnostem jejich použití. Množství praktických aplikací vychází nejen z polymorfního charakteru oxidů a jejich termické a chemické stability, využívány jsou i specifické magnetické, optické, či elektrické a sorpční vlastnosti. Stále významnější uplatnění nacházejí oxidy také vzhledem ke schopnosti katalyzovat mnohé procesy související s průmyslovou výrobou, energetickým hospodářstvím nebo s ochranou životního prostředí.

Již pravěcí lidé v době kamenné dokázali zužitkovat načervenalé zbarvení hematitu [15] a zanechali po sobě poselství v podobě nástěnných maleb v mnoha jeskyních. Také v dnešní době jsou při výrobě anorganických pigmentů železité oxidy zpracovávány [16, 17, 18] a produkce barviv je na nich do značné míry závislá. Další oblastí, do které oxidy úspěšně vstoupily, je vývoj senzorů. Tak například na elektrodách, které jsou jimi modifikované, katalyzují elektroredukcí peroxidu vodíku [19, 20] a výsledné proudové hodnoty jsou funkcí koncentrace peroxidu v roztoku. V jiném případě jsou oxidy součástí plynových senzorů – jejich účinnost je založena na změnách vodivosti, ke které dochází při adsorpci některých plynů (např. metan) na povrchu polovodivých oxidů [21, 22]. Role využitelných polovodivých materiálů náleží oxidům také při hledání náhradních energetických zdrojů, konkrétně při fotolýze vody, která se jeví jako slibná alternativa z pohledu tenčících se zásob fosilních paliv [23, 24, 25].

Velmi významné postavení zastávají oxidy železa díky svým magnetickým vlastnostem. Patrně nejznámější jsou v tomto směru magnetická záznamová média [26, 27], ačkoliv v současnosti je význam některých typů médií (např. video a audiopásy) postupně utlumován díky novým technologiím. Výrazný potenciál, podpořený pozoruhodnými výsledky, skýtají ferrofluidní technologie. Magnetické atributy oxidů, dispergovaných v příslušné kapalině se uplatňují například ve formě kapalných těsnění, lubrikantů, či jako chladicí média v reproduktorech [28, 29, 30]. Nejvýraznější a nejvýznamnější výzkum aplikačních možností ferrofluidů se však odehrává na poli medicíny a bioaplikací. Modifikované částice oxidů mohou transportovat farmakologicky aktivní látky do přesně lokalizovaných míst v organismu [31, 32], jsou využívány při likvidaci rakovinných buněk metodou hypertermie [33], v případě magnetické rezonance

působí jako kontrastní činidlo při zobrazování tkání [34, 35] a v neposlední řadě se osvědčily při biomagnetické separaci [36].

Oxidy železa jsou také nepostradatelnými katalyzátory mnoha důležitých chemických reakcí, jak v průmyslové výrobě, tak i v rámci ochrany životního prostředí. Uvést lze například katalytickou dehydrogenaci ethylbenzenu při produkci styrenu [37, 38], transformační děj (Fischer-Tropschova syntéza), při němž vznikají ze směsi CO a H<sub>2</sub> kapalné uhlovodíky [39, 40], oxidaci toxického sulfanu (Clausův proces) nebo naopak redukci SO<sub>2</sub> na elementární síru [41, 42, 43], či transformaci CO na CO<sub>2</sub> [44, 45]. Zvláštní pozornost se věnuje oxidu železitému také při odstraňování organických polutantů z odpadních vod a kontaminovaných zemín, neboť je schopen účinně katalyzovat rozklad peroxidu vodíku a vznikající radikály pak mohou úspěšně oxidovat i jinak velmi odolné a nebezpečné aromatické uhlovodíky [46–51].

Výše uvedené příklady potvrzují rozmanitost oborů a technologií, v nichž oxidy nacházejí své místo, přičemž každá z těchto aplikací klade specifické požadavky na jejich chemické a fyzikální vlastnosti. Z hlediska konkrétní využitelnosti je tedy nanejvýš žádoucí nalézat nejvhodnější postupy a metody přípravy nanomateriálů, tedy takové, při nichž lze efektivně ovlivnit výsledné parametry produktů. Při syntéze oxidů v rámci termicky indukované dekompozice prekurzorů v pevné fázi, je možno působit změnou řady faktorů. Na požadovanou kvalitu produktu tak účinkuje výběr vhodné výchozí látky, její navážka, resp. tloušťka vrstvy, při které je látka zpracovávána, teplota, tlak, atmosféra, vnější magnetické pole a také čas, po který je formující se oxid vystaven působení teploty [9, 10, 52, 53, 54].

Cílem této disertační práce je objasnění vlivu podmínek syntézy oxidů železitých na jejich katalytické vlastnosti při rozkladu peroxidu vodíku. Studované katalyzátory byly připravovány termickou dekompozicí dihydrátu šřavelanu železnatého (FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) na vzduchu, přičemž transformace byla uskutečňována při různých teplotách (185 – 500 °C). Ostatní fyzikální podmínky dekompozice (navážka, rozměry používaných keramických kelímků, doba tepelného působení, tlak) se v průběhu experimentů neměnily, s výjimkou několika případů, na něž bude v dalším textu upozorněno. Různé teploty rozkladu šřavelanu železnatého působily nejen na velikost výsledných částic a specifický povrch katalyzátorů, ale ovlivňovaly také polymorfní složení produktů. Vzájemný obsah hematitu a maghemitu v jednotlivých vzorcích

projevil zajímavou závislost na použité teplotě a experimenty tak nejen potvrdily, ale i rozšířily poznatky a zjištění o termicky indukované transformaci pevných prekurzorů, které byly v nedávné době publikovány [53, 54].

Kromě zkoumání katalytické aktivity oxidů železa při rozkladu peroxidu vodíku byly vzorky podrobeny analýzám, jež měly za úkol objasnit jejich kvalitativní aspekty. Mössbauerova spektroskopie (včetně nízkoteplotního měření a měření ve vnějším magnetickém poli) a RTG prášková difrakce pomáhaly odhalit fázové složení, měřena byla plocha povrchu vzorků (BET analýza) a pomocí transmisní a skenovací elektronové mikroskopie (TEM, SEM) byla zjišťována velikost i morfologie částic a jejich aglomerátů.





# 1 OXIDY ŽELEZA

K nejznámějším formám oxidů železa náleží minerály hematit, magnetit a limonit\*, které jsou pro svůj hojný výskyt a vysoký obsah železa základními surovinami pro průmyslovou výrobu tohoto kovu. V mnoha svých podobách se však oxidy železa nenalézají jen v půdách a horninách, jsou také součástí atmosféry, hydrosféry i biosféry. Do poměrně velké skupiny oxidů železa se obvykle řadí celkem šestnáct sloučenin, z nichž u větší části není složení dáno jen atomy kyslíku a železa. V tomto širším kontextu bývají za oxidy železa označovány již v úvodu zmiňované hydratované oxidy, hydroxidy a hydroxid-oxidy železité. Obsah šestnáctičlenného souboru sloučenin Fe a O vychází z knihy Cornella a Schwertmanna [1], je však vhodné jej doplnit o amorfní  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , jenž v možnostech praktického využití nikterak nezaostává za ostatními typy oxidů [55].

Složení oxidů, hydroxidů a hydroxid-oxidů je dáno přítomnými ionty Fe a  $\text{O}^{2-}$ , popřípadě  $\text{OH}^-$ , vlastní krystalová struktura je však určována polohou objemněších aniontů\*\*. Nejčastěji jsou na sebe jednotlivé vrstvy aniontů položeny v nejtěsnějším hexagonálním (ABAB...) a kubickém (ABCABC...) uspořádání, přičemž v závislosti na konkrétním typu oxidu jsou v oktaedrických, resp. tetraedrických prostorech umístěny kationty Fe. Z důvodu zachování celkové elektroneutality však ionty  $\text{Fe}^{\text{III}}$  nevyplňují všechny dutiny, čímž vzniká možnost několika variací v uspořádání kationtů mezi vrstvami aniontů. Tyto difference mají za následek různorodost ve strukturách oxidů, k nimž v menší míře přispívají také odlišnosti ve vrstvení aniontů. Pro vizualizaci strukturální skladby lze využít představu vzájemného propojení základních stavebních jednotek oxidů, tetraedrů  $[\text{Fe}(\text{O})_4]$  a oktaedrů  $[\text{Fe}(\text{O})_6]$  nebo  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ . Příslušné elementy mohou mít společné vrcholy, hrany nebo plochy a vytvářejí nestejná strukturální uspořádání, jimiž je možno různé formy oxidů charakterizovat.

---

\* Limonit není pokládán za čistý minerál, bývá obvykle složen ze směsi goethitu, lepidokrokitu, jarositu a dalších minerálů.

\*\* Poloměr iontu  $\text{O}^{2-}$  je 0,14 nm, poloměry  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a  $\text{Fe}^{\text{II}}$  jsou 0,065 a 0,082 nm.

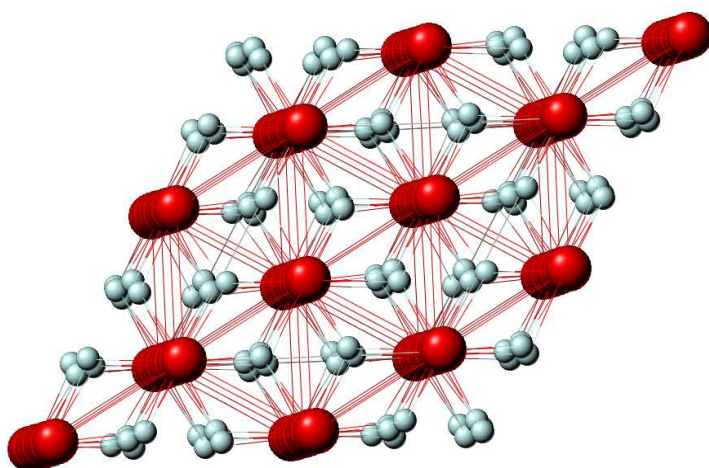
## 1.1 Hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

Název červenohnědého minerálu – hematitu vystihuje jeho zabarvení a má původ v řečtině (haima – krev). Vyskytuje se v půdách i horninách, vytváří celou řadu vzhledově odlišných odrůd a často obsahuje příměsi (Ti, Mg, Al). Je izomorfní s korundem a má tedy romboedricky centrovanou hexagonální strukturu (obr. 1) s nejtěsnějším šesterečným uspořádáním iontů  $\text{O}^{2-}$ , jejichž vrstvy jsou rovnoběžné s rovinou (001). Ionty  $\text{Fe}^{\text{III}}$  jsou pravidelně rozmístěny ve dvou třetinách oktaedrických dutin (vždy po dvou obsazených pozicích následuje jedna vakantní). Grupa symetrie, do níž náleží, nese označení  $R\bar{3}c$ , s mřížkovými parametry  $a = b = 0,5035 \text{ nm}$ ,  $c = 1,375 \text{ nm}$  a  $\gamma = 120^\circ$ .

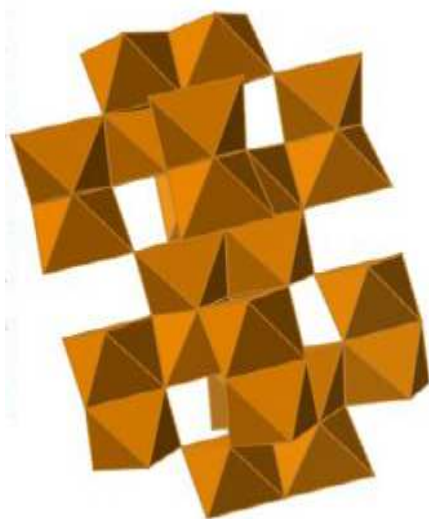
Vzájemné polohy aniontů a kationtů lze vystihnout geometrickými útvary, tzv. oktaedry  $\text{Fe}(\text{O})_6$ , které jsou vzájemně propojeny. Každý osmiboký element má s dalšími třemi společné hrany v rovině (001) a podél osy  $c$  v rovině sousední sdílí s dalším oktaedrem jednu plochu (obr. 2). Společná stěna oktaedrů však ovlivňuje pozici kationtů  $\text{Fe}^{\text{III}}$  v dutinách, neboť se mezi nimi vzhledem ke kratší vzdálenosti začíná uplatňovat elektrostatické odpuzování. Kationty se proto vzájemně vytlačují kolmo na směr [001], přičemž vzdálenost aniontů O – O ve sdílené ploše je menší (0,2669 nm) nežli u jejich protějšků ve zbývajících částech osmistěny (0,3035 nm). Oktaedry  $\text{Fe}(\text{O})_6$  tedy nejsou přísně symetrickými geometrickými tělesy, ale podléhají tzv. trigonální deformaci [1].

Za standardních podmínek je hematit slabě feromagnetický (spiny jsou orientovány antiparalelně, se vzájemnou odchylkou cca  $5^\circ$ ), avšak při snížení teploty přibližně pod 260 K (Morinova teplota,  $T_M$ ) dochází k reorientaci a přesnému antiparalelnímu uspořádání spinů podél osy gradientu elektrického pole a materiál se stává antiferomagnetickým. Vystavíme-li naopak vzorek hematitu dostatečně vysoké teplotě (cca 950 K), orientace spinů ztrácí díky teplotním fluktuacím svůj řád a látka se stává paramagnetikem. Teplota, při které hematit ztrácí své magnetické uspořádání a přechází ze slabě feromagnetického do paramagnetického stavu, se nazývá Néelova teplota ( $T_N$ ). Oba zmíněné magnetické přechody však nemají na teplotní stupnici přesně dané hodnoty, neboť mohou být značně ovlivněny např. vnějším magnetickým polem, tlakem, nečistotami nebo defekty v krystalové struktuře, přičemž k mocně působícím faktorům náleží především substituce kationtů a velikost částic. U nanokrystalického

hematitu můžeme také pozorovat jev zvaný superparamagnetismus\*, jenž je důsledkem zmenšení rozměru částic pod 10 nm, kdy nastává výrazné zkrácení relaxačního času [52, 56, 57]. K vymizení superparamagnetismu může dojít až po snížení teploty pod tzv. blokovací teplotu ( $T_B$ ). V takovém případě již nejsou teplotní fluktuace dostačující k překonání energetické bariéry, za kterou jsou vektory magnetického momentu fixovány v jednom směru.



Obr. 1: Struktura hematitu, pohled ze směru [001]. Červenou barvou jsou vyznačeny atomy Fe, bílou atomy O.



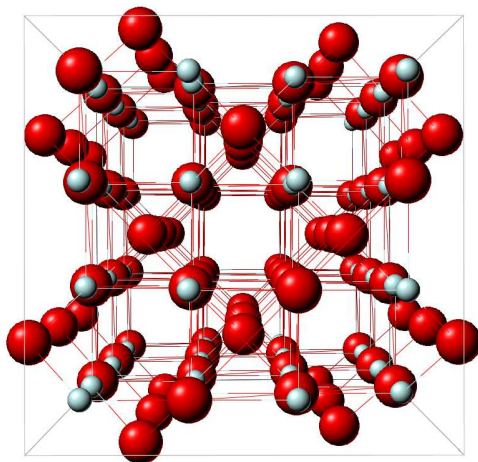
Obr. 2: Uspořádání oktaedrů v hematitu

---

\* O superparamagnetismu hovoříme v případě, že energie teplotních fluktuací převáží nad anisotropní energií a dochází k samovolnému překlápění vektoru magnetizace z jednoho snadného směru do druhého. Relaxační čas udává dobu, po kterou setrvá směr magnetického momentu v jednom směru. Pozorování tohoto jevu tedy úzce souvisí s časovým oknem konkrétní měřicí techniky.

## 1.2 Maghemit ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Maghemit se dá považovat za jakýsi můstek mezi magnetitem a hematitem, proto ve svém pojmenování nese názvy obou oxidů. Lze jej mimo jiné připravit opatrnou oxidací  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , avšak je-li  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zahříván ve vakuu, přechází zpět na magnetit. Při zahřívání na vzduchu se transformuje na  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Strukturou je blízký magnetitu, tj. hovoříme o inverzní spinelové struktuře (obr. 3). Elementární kubická buňka ( $a = 0,834 \text{ nm}$ ) maghemitu obsahuje 32 iontů  $\text{O}^{2-}$ ,  $21 \frac{1}{3} \text{ Fe}^{\text{III}}$  a  $8/3$  vakancí. Osm atomů  $\text{Fe}^{\text{III}}$  se nalézají v tetraedrických dutinách, oktaedrické pozice jsou buďto vakantní anebo jsou obsazeny zbývajícími železitými ionty. Prázdné oktaedry mohou být distribuovány více, či méně uspořádaně, což vede ke změnám v krystalické symetrii [58]. Prostorová grupa  $P4_32_12$  se vztahuje k tetragonální symetrii nejlépe organizovaného rozdělení vakancí v maghemitu, méně pravidelné uspořádání vede ke kubické struktuře ( $P4_132$ ) a v případě zcela náhodného rozložení neobsazených pozic je tato kubická forma indexována jako  $Fd\bar{3}m$ . Magnetické momenty kationtů umístěných v tetraedrech jsou ke svým protějškům v oktaedrických prostorách orientovány antiparalelně a v maghemitu se tedy nalézají dvě magneticky nerovnocenné podmřížky, jež jsou příčinou ferimagnetických vlastností  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Curieovu teplotu ( $T_C$ ) maghemitu není možné vymezit přímo, neboť ještě dříve, nežli dojde k přechodu do paramagnetického stavu, maghemit se transformuje na termodynamicky stabilní  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Nicméně, nepřímé extrapoláčnické odhady stanovují hodnotu  $T_C$  v rozmezí 790 – 980 K. Nanočástice maghemitu s rozměry pod 10 nm vykazují podobně jako hematit superparamagnetismus.



Obr. 3: Struktura maghemitu, pohled ze směru [100]. Červenou barvou jsou vyznačeny atomy Fe, bílou atomy O.

### 1.3 Amorfní $Fe_2O_3$

Obečné definice hovoří o amorfních látkách jako o materiálech, ve kterých se nenalézají pravidelná krystalická struktura, resp. atomy v takovýchto látkách postrádají pravidelné uspořádání na dlouhé vzdálenosti.

Ionty  $Fe^{III}$  v amorfním oxidu železitém se nacházejí v oktaedrickém prostředí kyslíkových atomů [55]. Kulová symetrie těchto oktaedrů je však deformovaná a materiál se vyznačuje absencí periodicity krystalové mřížky. Popis a definice vlastností amorfního  $Fe_2O_3$  značně závisí na konkrétním způsobu syntézy a formě materiálu (nanokompozit, tenký film, nanoprášek). Kupříkladu nanopráškové materiály jsou charakterizovány silnými interakcemi mezi superparamagnetickými částicemi, přičemž zároveň vykazují některé rysy odpovídající chování spinových skel. V případě nanokompozitních materiálů, kdy nedochází k interakcím mezi částicemi amorfního  $Fe_2O_3$ , je však předpokládán speromagnetický model.

Je také nutno poznamenat, že experimentálně je velmi obtížné rozlišit amorfni a nanokrystalické fáze oxidu železitého. Například při analýze velmi malých krystalických částic (pod 5 nm) pomocí rentgenové práškové difrakce (XRD) je výsledný záznam tvořen nejednoznačným zvlněným pozadím bez výrazných difrakčních linií a je tedy prakticky vyloučena kvantifikace případného amorfního podílu. Při použití elektronové difrakce (SAED), jež je součástí transmisní elektronové mikroskopie (TEM), lze sice definovat přítomnost amorfni fáze v případě, že záznam nevykazuje difrakční kroužky, na druhou stranu je zapotřebí uvážit, že snímek se dotýká jen nepatrné části vzorku. Průkaznější stanovení přítomnosti amorfni fáze lze provést pomocí magnetizačních měření – magnetizační křivka amorfniho vzorku, pořízená při pokojové teplotě, neobsahuje hysterezní smyčku a nevykazuje saturaci ani při aplikaci silného magnetického pole. Další důležitou informací lze získat z hodnoty magnetizace ( $M_{max}$ ) při působení maxima vnějšího magnetického pole (10 T) při teplotě 5 K. Hodnota  $M_{max}$  pro amorfni  $Fe_2O_3$  je zřetelně redukována (pod 20 emu/g) v porovnání s hodnotami získanými pro nanokrystalický maghemit (50 – 90 emu/g) při stejných podmínkách [9, 59].

## 2 MÖSSBAUEROVA SPEKTROSKOPIE

Princip Mössbauerovy spektroskopie spočívá v emisi a následné absorpci fotonu gama záření atomovými jádry. Nutným předpokladem emise gama záření je excitovaný stav emitujícího jádra. Aby však k takovéto interakci mohlo dojít, musí být jednak obě jádra identická, jednak nesmí emitovaný foton ztratit část své energie působením zpětného rázu. V případě, že je absorbující i emitující atom zabudován do krystalové mřížky, stává se energie zpětného rázu zanedbatelnou (hybnost zpětného rázu se přenáší na celý krystal) a může dojít k bezodrazové rezonanční emisi a absorpci. Uvedená situace může být popsána rovnicí (1), vyjadřující pravděpodobnost Mössbauerova jevu [60]:

$$f = \exp \left[ \frac{-6R}{k_B \theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \cdot \int_0^{\theta_D/T} \frac{x \, dx}{e^x - 1} \right\} \right] \quad (1)$$

kde  $R$  je energie zpětného rázu,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta a  $\theta_D$  je Debyeova teplota. Energii zpětného rázu lze vyjádřit vztahem  $R = E_\gamma^2/2mc^2$ , kde  $E_\gamma$  je energie gama záření,  $m$  je hmotnost emitujícího jádra a  $c$  je rychlost světla. Další, již zmíněnou podmínkou emise a absorpce je identita jaderných energetických přechodů, tj. emitore i absorber by se měl nacházet ve stejném chemickém stavu, oba by měli mít stejnou teplotu a nacházet se v totožném magnetickém poli. Kompenzace rozdílů v energiích přechodů může být učiněna například kmitavým pohybem zdroje (emitoru) gama záření, jinak řečeno, lze využít principu Dopplerova jevu. V případě jádra  $^{57}\text{Fe}$  je postačující rychlost řádově v milimetrech za sekundu a výsledné Mössbauerovo spektrum je dáno závislostí rezonanční absorpce gama záření na relativní rychlosti pohybu emitoru.

Mössbauerovo spektrum poskytuje významné informace o interakci jádra studovaného izotopu s okolním elektrickým a magnetickým polem. Vzájemný vliv náboje jádra a elektrostatického pole elektronového obalu se projevuje jako **izomerní (chemický) posun**, interakce kvadrupólového momentu jádra s gradientem elektrického pole je popisována jako **kvadrupólové štěpení** a tzv. **magnetické štěpení** vyplývá z interakce magnetického dipólového momentu jádra s okolním, časově konstantním magnetickým polem. Uvedené interakce se společně zahrnují pod název **hyperjemné interakce**.

## 2.1 Izomerní posun

Hodnoty energie přechodů jádra mezi excitovaným a základním stavem jsou ovlivněny interakcí pozitivního náboje jádra a elektrostatického pole okolních elektronů. Rozdíl mezi energií přechodu jádra zdroje a jádra absorberu se nazývá **izomerní (chemický) posun**  $\delta$ , jehož matematickou formulaci uvádí rovnice (2):

$$\delta = \frac{c\Delta E_\gamma}{E_t} \quad (2)$$

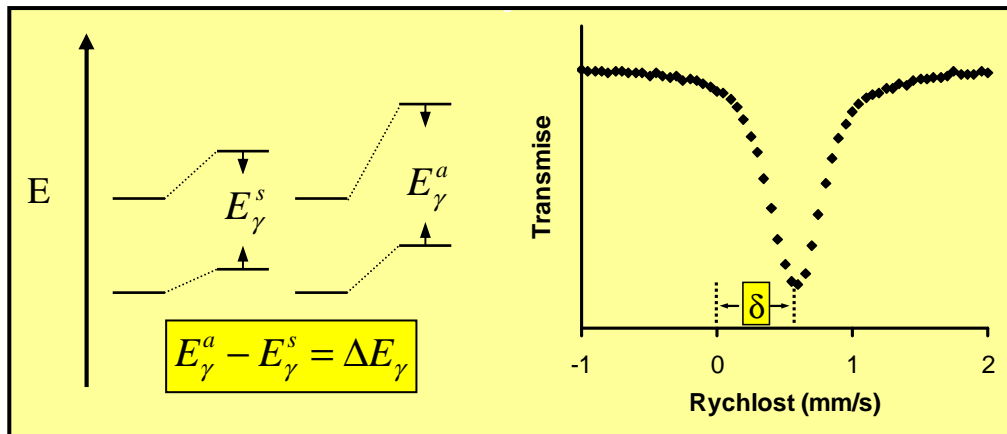
ve které  $E_t$  náleží přechodové energii mössbauerovského jádra a  $\Delta E_\gamma$  je rozdíl energií, vyjádřený rovnicí (3):

$$\Delta E_\gamma = E_\gamma^a - E_\gamma^s = \frac{e^2 Z}{6\epsilon_0} \left[ \langle r^2 \rangle_1 - \langle r^2 \rangle_0 \right] \cdot \left[ |\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2 \right] \quad (3)$$

v níž  $E_\gamma^a$  a  $E_\gamma^s$  představují energii přechodu jádra absorberu a zdroje,  $Z$  atomové číslo,  $e$  náboj elektronu,  $\epsilon_0$  permitivitu vakua,  $\langle r^2 \rangle_1$  a  $\langle r^2 \rangle_0$  střední kvadratické poloměry jádra v excitovaném a základním stavu,  $|\Psi(0)|_a^2$  a  $|\Psi(0)|_s^2$  jsou elektronové hustoty v absorberu a ve zdroji.

Číselné vyjádření izomerního posunu bývá vztahováno k hodnotě standardu (např.  $\alpha$ -Fe) a v záznamu měření se projevuje posunem pozice středu spektra vzhledem k nule na rychlostní ose (obr. 4). Například pro kationty  $\text{Fe}^{\text{III}}$  v minerálech (vztaženo k  $\alpha$ -Fe) má izomerní posun hodnoty  $0,35 - 0,50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  pro oktaedrické pozice a  $0,17 - 0,30 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  pro tetraedrické pozice, při pokojové teplotě [61].

Izomerní posun je ovlivněn především s-elektrony, přičemž elektrony v ostatních slupkách působí jen nepřímo, prostřednictvím efektu stínění. Velikost posunu se však významně mění i v závislosti na teplotě (tzv. teplotní posun), při které je měření prováděno. Z velikosti hodnoty  $\delta$  lze vyzískat informace o oxidačním a spinovém stavu studovaného vzorku, dále o typu koordinace a koordinačním čísle a také o vazebných poměrech.



Obr. 4: Znázornění izomerního posunu  $\delta$  ve spektru.

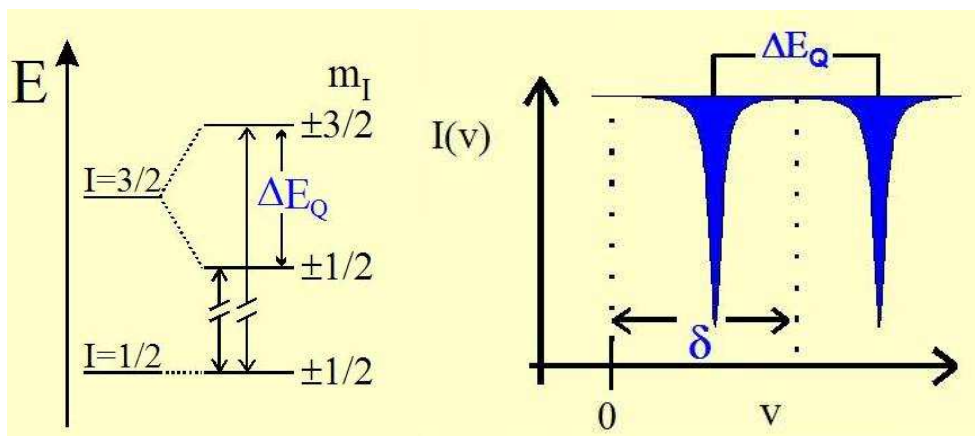
## 2.2 Kvadrupólové štěpení

Interakce kvadrupólového momentu jádra s gradientem elektrického pole má za následek rozštěpení energetických hladin jádra a takovýto stav je nazýván **kvadrupólovým štěpením**  $\Delta E_Q$ . Předpokládáme-li, že elektrické pole v okolí jádra je osově symetrické, výslednou energii kvadrupólové interakce lze vyjádřit rovnicí (4):

$$W_q = \frac{qe^2Q}{4} \cdot \frac{3m^2 - I(I-1)}{3I^2 - I(I+1)} \quad (4)$$

V této rovnici  $e$  představuje elementární náboj,  $q$  charakterizuje gradient elektrického pole,  $Q$  kvadrupólový moment,  $m$  magnetické kvantové číslo a  $I$  označuje jaderný spin. Příslušná jaderná hladina se rozštěpí na  $I + 1/2$  energetických hladin pro jaderné spiny ( $I = 1/2, 3/2, 5/2$ ) nebo na  $I + 1$  hladin pro celočíselné spiny. Izotop  $^{57}\text{Fe}$  má dva povolené přechody (základnímu stavu náleží hodnota  $I = 1/2$ , excitovanému  $I = 3/2$ ), které se v Mössbauerově spektru projeví rozštěpením singletu v dublet (obr. 5).





Obr. 5: Znáornění kvadrupólového štěpení  $\Delta E_Q$  ve spektru.

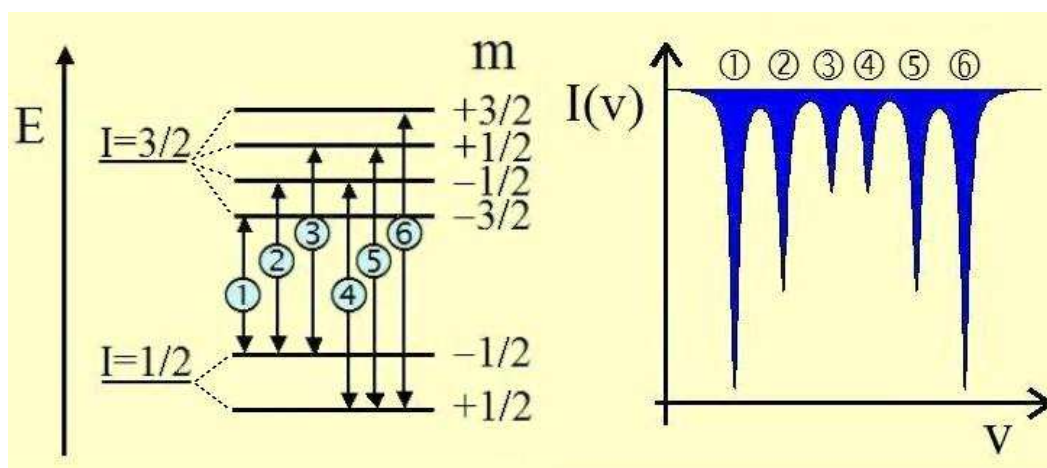
Kvadrupólové štěpení je ovlivňováno odchylkami od ideální kubické symetrie okolí studovaného atomu, resp. hodnota  $\Delta E_Q$  odráží nehomogenitu okolního elektrického pole. Ve spektru pak udává hodnota  $\Delta E_Q$  vzdálenost rozštěpených čar. Je tedy zřejmé, že kvadrupólové štěpení umožňuje získání informací především o symetrii okolí mössbauerovského jádra. Další užitečné údaje, jež z kvadrupólového štěpení vyplývají, se týkají elektronové konfigurace, oxidačního stavu, krystalograficky a magneticky neekvivalentních pozic a také defektů ve struktuře.

## 2.3 Magnetické štěpení

**Magnetické štěpení** vzniká v důsledku interakce nenulového magnetického dipólového momentu jádra ( $\vec{\mu}$ ) a indukci časově konstantního magnetického pole  $\vec{B}_{total}$  ( $\vec{B}_{total}$  představuje vektorový součet hyperjemného pole  $\vec{B}_{hf}$  a případného aplikovaného vnějšího pole). Při této interakci dochází k rozštěpení energetických hladin jádra, přičemž počet vzniklých hladin se odvíjí od magnetického kvantového čísla  $m$ , jež může nabývat  $2I + 1$  hodnot. Změna energie jaderného stavu je formulována rovnicí (5):

$$\Delta W_\mu = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{total} = -\frac{\mu}{I} m \cdot B \quad (5)$$

V tomto vztahu  $I$  představuje jaderný spin, který má pro atom  $^{57}\text{Fe}$  v základním stavu hodnotu  $1/2$  a v prvním excitovaném stavu se  $I = 3/2$ . Základní energetická hladina se tedy rozštěpí na dvě a první excitovaná na čtyři podhladiny. Počet linií ve spektru je dán povolenými energetickými přechody, jež podléhají výběrovému pravidlu  $\Delta m = 0, \pm 1$  (obr. 6).



Obr. 6: Sextet v Mössbauerově spektru, vzniklý v důsledku magnetického štěpení.

Intenzity spektrálních linií závisí na pravděpodobnosti odpovídajícího energetického přechodu a jejich vzájemný poměr je dán výrazem v rovnici (6):

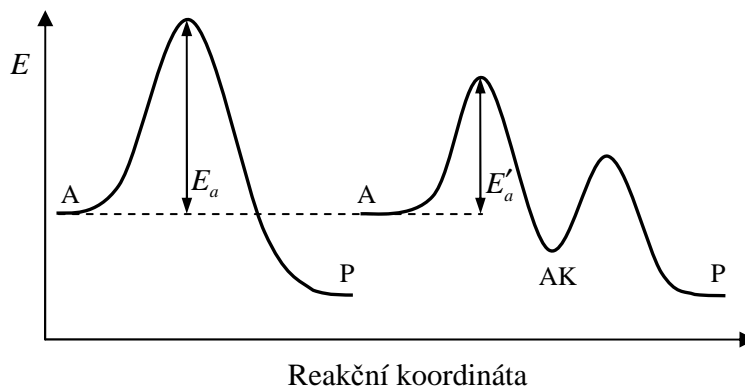
$$I_1 : I_2 : I_3 : I_4 : I_5 : I_6 = 3 : \frac{4 \sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta} : 1 : 1 : \frac{4 \sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta} : 3 \quad (6)$$

v níž  $\theta$  představuje úhel mezi směrem  $\gamma$ -záření a vektorem intenzity magnetického pole. V případě, že magnetické domény v krystalech jsou orientovány neuspořádaně (např. polykrystalické vzorky, kde  $\cos^2 \theta = 1/3$  a  $\sin^2 \theta = 2/3$ ), jsou intenzity čar dány poměrem  $3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$ .

Hodnoty hyperjemného magnetického pole poskytují informace o magnetických vlastnostech studovaného materiálu a ze záznamu spekter při různých teplotách lze stanovit teploty magnetických přechodů.

### 3 KATALÝZA

Katalýzou se nazývá jev, při kterém se vlivem přítomnosti určité látky (katalyzátoru) mění reakční rychlost chemické reakce. Katalyzátory mohou reakci urychlit (pozitivní katalýza), zpomalit (negativní katalýza) a někdy mohou totožné výchozí látky poskytnout různé produkty v závislosti na použitém katalyzátoru (selektivní katalýza). Ačkoliv katalyzátor ovlivňuje rychlost chemické reakce, nepodléhá v konečném důsledku žádným chemickým změnám, nevystupuje v rovnici výsledné chemické přeměny a neporušuje konečné rovnovážné složení soustavy. Jeho úloha spočívá ve snížení aktivační energie reakce změnou reakční cesty, přičemž se účastní tvorby meziproduktů, které dále reagují – současně dochází k regeneraci katalyzátoru [62–65]. Energetický diagram nekatalyzované a katalyzované reakce je uveden na obr. 7.



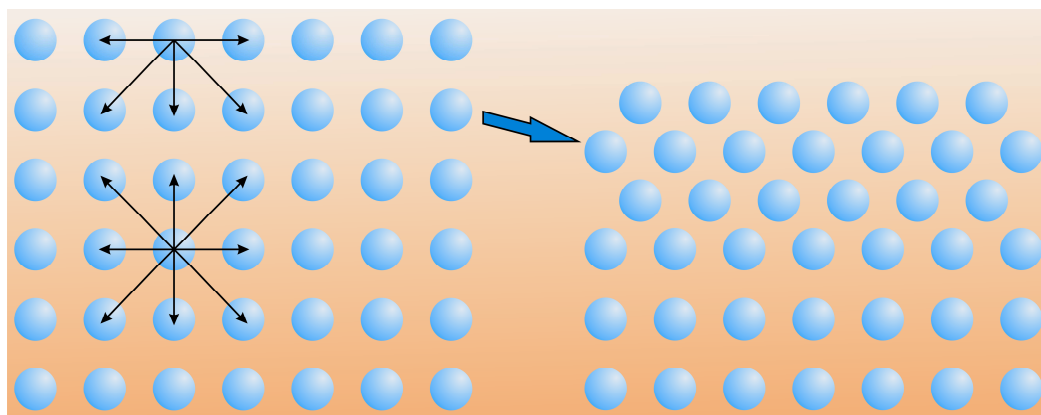
Obr. 7: Nekatalyzované přeměně látky A na produkt P přísluší aktivační energie  $E_a$  (vlevo). V přítomnosti katalyzátoru dochází nejprve reakcí látky A s katalyzátorem k tvorbě meziproduktu AK. Tomuto kroku náleží nižší aktivační energie  $E'_a$ , následně vzniká reakční produkt P za regenerace katalyzátoru (vpravo).

Příklad účinnosti katalyzátoru může být následující – aktivační energie rozkladu peroxidu vodíku v roztoku je 76 kJ/mol a reakce je při pokojové teplotě pomalá. Po přidání malého množství jodidu klesne aktivační energie na 57 kJ/mol a rychlostní konstanta vzroste 2000-krát. Pokud se katalyzátor nachází ve stejné fázi jako reagující

směs, hovoříme o **homogenní** katalýze, v případě, že se nachází v jiné fázi, jedná se o katalýzu **heterogenní**.

### 3.1 Heterogenní katalýza

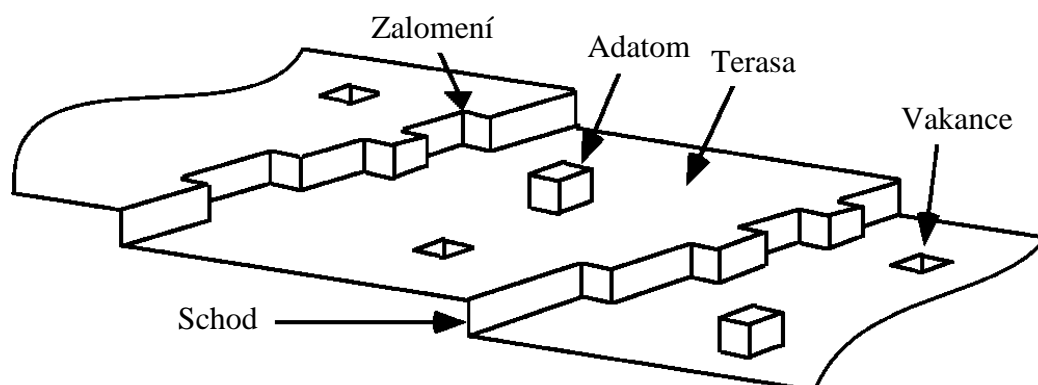
Na povrchu tuhých katalyzátorů mohou být katalyzovány reakce jak v kapalném, tak i v plynné fázi. V obou případech je z hlediska účinnosti rozhodující plocha a kvalita povrchu katalyzátoru, na nějž se reaktant musí naadsorbovat (obvykle se jedná o chemisorpci) [66, 67]. U krystalických katalyzátorů se povrchová struktura může značně odlišovat od struktury uvnitř krystalu, neboť atomy na povrchu nejsou obklopeny stejným počtem sousedících částic jako atomy ve vnitřním objemu materiálu, jinými slovy, tyto atomy jsou koordinačně nenasycené. Snaha o snížení povrchové energie vede k situaci, kdy částice na povrchu i v jeho blízkosti opouštějí své rovnovážné polohy, jež by jim příslušely v případě „ideální“ krystalické struktury a uskupují se v pozměněných vzdálenostech a/nebo symetriích. Takováto změna povrchové struktury se nazývá povrchovým přeskupením (surface reconstruction), či relaxací (obr. 8).



Obr. 8: Znázornění přeskupení atomů na povrchu a v jeho blízkosti. Vlevo je vyobrazen „ideální“ povrch, vpravo povrch přeskupený.

Kromě změn v polohách atomů dochází i k vykompenzování vysoké energie neobsazených vazeb (dangling bonds) povrchových atomů vznikem chemické vazby s adsorbovanými atomy, v některých případech se neobsazené vazby eliminují vzájemným

propojením mezi sebou [68, 69]. Velmi významná je vzhledem k chemickým a katalytickým vlastnostem oxidů kovů a mnoha dalších materiálů přítomnost rozmanitých povrchových defektů. Ty se vyskytují ve formě schodů, jež od sebe oddělují rovinné vrstvy atomů (terasy). Samotný schod může obsahovat další defekty tvořené zalomeními, na terasách jsou přítomny naadsorbované atomy (adatomy) a vakance (obr. 9).



Obr. 9: Model povrchu krystalu znázorňující různé typy defektů.

Je zřejmé, že v místech výskytu defektů je elektronová struktura jiná nežli na rovném povrchu, neboť atomy tvořící hrany poruch jsou odlišně koordinovány. Důsledkem je, že atomy v různých polohách vykazují rozdílnou reaktivitu. Tyto okolnosti jsou vzhledem ke katalytické aktivitě pevných povrchů považovány za velmi podstatné a určují míru, s jakou jsou ostatní látky schopny se na nerovných površích adsorbovat a dále reagovat. Sorpce je samozřejmě ovlivňována také fyzikálními vlastnostmi adsorbujících se částic – mohou to být ionty, atomy, molekuly nebo celé skupiny molekul a mohou mít různou velikost, hmotnost, tvar a prostorové uspořádání. Stejně důležitá je i chemická povaha částice, rozložení náboje uvnitř molekuly, její polarizovatelnost apod.

Obvykle se celý průběh heterogenní reakce rozděluje na pět stupňů:

- transport reagujících molekul nebo iontů na povrch tuhé fáze (difuze)
- adsorpce reaktantů na povrchu
- reakce na povrchu

- desorpce produktů reakce
- transport (difuze) zreagovaných částic od povrchu

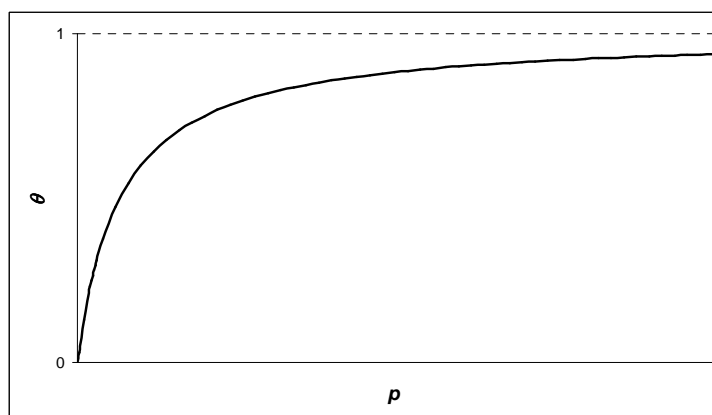
Podle povahy vazebných sil, které při adsorpci působí, rozlišuje se tzv. **fyzikální** adsorpce, při níž se uplatňují převážně síly disperzní a **chemická** adsorpce, kdy na povrchu adsorbentu dochází ke vzniku chemické vazby s adsorbátem. Chemisorpce je na rozdíl od fyzisorpce pro katalytické děje podstatně důležitější. Jednoduchý model popisující závislost pokrytí povrchu adsorbentu na tlaku adsorbujícího se plynu představuje **Langmuirova adsorpční izoterma**, která vychází ze tří předpokladů:

- adsorbující plyn vytváří na povrchu tuhé fáze monomolekulární vrstvu
- všechna místa na povrchu jsou energeticky rovnocenná
- mezi adsorbovanými molekulami nedochází k žádné interakci

Langmuirova izoterma je vyjádřena rovnicí (7):

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (7)$$

V této rovnici  $\theta$  představuje zlomek povrchu pokrytého naadsorbovanými molekulami a konstanta  $K$  je dána poměrem  $k_a/k_d$ , kde  $k_a$  a  $k_d$  jsou rychlostní konstanty adsorpce a desorpce. Graficky je popisovaná izoterma znázorněna na obr. 10:



Obr. 10: Langmuirova adsorpční izoterma.

Na základě způsobu, jímž katalyzátor ovlivňuje průběh reakce, lze heterogenní katalytické reakce rozdělit do dvou skupin. Do první skupiny náleží reakce **oxidačně redukční** povahy a druhou skupinu tvoří reakce **acidobazického** typu.

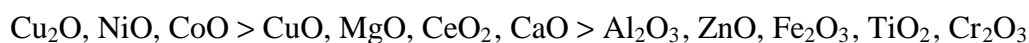
### 3.1.1 Oxidačně redukční katalýza

Mezi katalytické oxidačně redukční procesy se řadí různé typy hydrogenačních, dehydrogenačních a oxidačních reakcí (např.  $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ ,  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ ,  $C_4H_{10} \rightarrow C_4H_6 + 2H_2$ ,  $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$  apod.). Nejčastěji se při těchto reakcích jako katalyzátory používají přechodné kovy osmé skupiny, oxidy a sulfidy přechodných kovů ( $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $MoO_3$ ,  $NiS$ ,  $WS_2$ ) a méně pak i soli některých kovů (např. wolframany a molybdenany).

Z experimentů, jež se zabývaly chemisorpcí a katalytickou aktivitou mnohých kovů vyplynula jistá závislost katalytických účinků na elektronové struktuře těchto kovů. Většina katalyticky aktivních kovů se řadí mezi přechodné, což znamená, že nemají plně obsazené d-orbitaly elektrony, přičemž tato skutečnost určuje jejich chemické i fyzikální vlastnosti (tvorbu komplexů, schopnost utvářet kovalentní vazby, magnetické vlastnosti apod.). Již v r. 1950 poukázal D. A. Dowden na možnost, že stupeň obsazení d-orbitalů ve valenčním pásu kovového krystalu souvisí s jeho katalytickou aktivitou. Například nikl, který nemá zcela zaplněný d-valenční pás, je velmi účinným hydrogenačním katalyzátorem, zatímco měď, jež má d-valenční pás plně obsazený, katalyzuje tento děj velmi slabě [70, 71]. Katalytická aktivita slitin Cu-Ni se nachází v rozmezí aktivit obou čistých kovů a projevuje jasnou závislost na zastoupení kovů ve slitině. Změnu (pokles) katalytické aktivity směrem od čistého niklu, přes slitiny různého složení až k čisté mědi lze vysvětlit postupným zaplňováním d-pásu niklu elektrony, které přecházejí z valenčního s-pásu mědi.

U polovodičových katalyzátorů se uplatňuje vliv jejich elektronové struktury na průběh adsorpce a katalytické reakce obdobně jako u katalyzátorů kovových. V této souvislosti máme na mysli především polovodiče typu N a P, jež obsahují jisté množství volných elektronů (typ N) anebo naopak určité množství elektropozitivních děr (typ P). Do první skupiny se řadí např. oxidy  $V_2O_5$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $CdO$ , které vzhledem ke stechiometrickým složením postrádají nepatrné množství kyslíkových atomů a tudíž

obsahují odpovídající množství kationtů v nižším oxidačním stavu. Mezi polovodiče typu N náleží i hematit a maghemit [1]. Ve druhé skupině jsou zastoupeny např. oxidy NiO, CuO, Cu<sub>2</sub>O, jež mají naopak jistý přebytek atomů kyslíku a část kationtů ve vyšším valenčním stavu. Jako příklad katalytické aktivity různých typů polovodičů lze uvést řadu oxidů katalyzujících rozklad oxidu dusného, která je sestavena dle klesající aktivity:



Katalytický rozklad N<sub>2</sub>O na kyslík a dusík probíhá nejrychleji na polovodičích typu P. Aktivita je zřejmě ovlivněna přítomností elektropozitivních děr, které usnadňují desorpci kyslíkového aniontu O<sup>-</sup>, jež vzniká přenosem elektronu z kationtu polovodiče na kyslíkový atom, uvolněný při rozpadu N<sub>2</sub>O. Desorpce O<sup>-</sup> je přitom považována za děj, jenž určuje výslednou rychlost katalytického rozpadu oxidu dusného.

U polovodičů typu N, obsahujících přebytek volných elektronů, probíhá zřejmě přenos náboje na kyslíkový atom velmi rychle (N<sub>2</sub>O + e<sup>-</sup> → N<sub>2</sub> + O<sup>-</sup>), nicméně lze očekávat, že desorpce aniontu bude vzhledem k přebytku volných elektronů pomalejší nežli u polovodičů typu P [62].

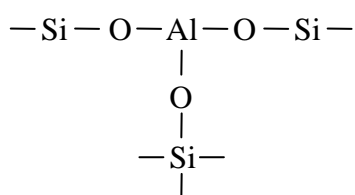
Na povrchu katalyzátorů však nedochází jen k jednoduchým přenosům náboje, povrchové interakce zahrnují i fragmentaci nebo asociaci reagujících molekul, přičemž vzniklé meziprodukty mohou povrch katalyzátoru pokrýt a pozměnit jeho vlastnosti. Charakterizace povrchových sloučenin, jejichž součástí jsou i atomy krystalové mřížky, je velmi obtížná, proto není u mnoha příslušných katalytických reakcí znám jejich přesný mechanismus.

### 3.1.2 Acidobazická katalýza

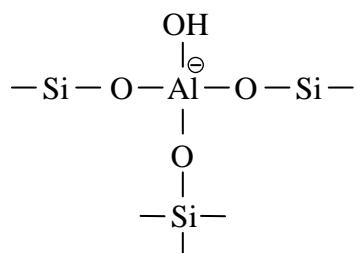
Heterogenní acidobazické reakce představují z hlediska svého významu důležitější skupinu v porovnání s redoxním typem katalýzy. Pevné katalyzátory, jejichž povrch vykazuje acidobazické vlastnosti, jsou využívány především v oblasti zpracování ropy (hydratace, dehydratace, hydrolýza, izomerizace, alkylace, krakování, polymerace, či jejich různé kombinace). Při těchto reakcích jsou katalyticky účinné především látky, které mají z hlediska elektronové struktury vlastnosti izolátorů. Často se používají



sloučeniny dvou různých oxidů, jejichž kationty mají rozdílné mocenství, či odlišnou koordinaci (např.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ). Nositeli katalytické aktivity jsou tzv. povrchová kyselá nebo bazická centra, která mohou mít povahu Brønstedových nebo Lewisových kyselin, či bází. Například u aluminosilikátů působí atom Al jako akceptor elektronového páru, tj. jako Lewisovo kyselé centrum, přičemž síla kyseliny je zvýšena posunem elektronových párů vazby Al–O směrem ke křemíku, jenž má vyšší pozitivní náboj:



Ke vzniku Brønstedova kyselého centra může dojít při kontaktu s vodou, kdy se molekula  $\text{H}_2\text{O}$  působením kladného náboje hliníku fragmentuje a hliník za odštěpení protonu koordinuje hydroxidový anion:



Vlastnosti Lewisových bází mohou na povrchu oxidů vykazovat kyslíkové aniony. Silnými bázemi jsou v tomto ohledu povrchy oxidů kovů alkalických zemin ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ), přičemž jejich bazicita klesá s narůstajícím poloměrem a nábojem kationtů.

### 3.2 Kinetika heterogenně katalyzovaných reakcí

V předchozí kapitole bylo uvedeno, že heterogenní reakce lze obecně rozdělit do pěti stupňů (difuze k povrchu, sorpce, povrchová reakce, desorpce, difuze od povrchu). Kterýkoliv z těchto kroků může být dějem řídicím, nicméně nejčastěji jím bývá chemická reakce na povrchu.

Kinetikou katalytických reakcí se zabývá několik různých teorií, často však tyto teorie vedou k výsledným kinetickým rovnicím stejného tvaru [72]. Např. podle Eleyova a Ridealova mechanismu probíhá reakce mezi adsorbovanou látkou a látkou v objemové fázi – jinak řečeno, k reakci dochází při srážce volné molekuly s molekulou adsorbovanou. Předpokládá se však, že téměř všechny reakce katalyzované na povrchu probíhají tzv. Langmuir-Hinshelwoodovým mechanismem, tj. reakce probíhá mezi molekulami, které jsou statistickým způsobem adsorbovány podle Langmuirovy rovnice (viz rovnice 7). Lze očekávat, že kinetika katalytických reakcí se podřizuje stejným principům jako reakce v homogenní fázi a složitou chemickou přeměnu můžeme rozložit na sled jednoduchých reakcí. Je tedy zřejmé, že mezi stechiometrií a řádem reakce neexistuje jednoduchý vztah, a dále, je-li jeden z mezistupňů zřetelně pomalejší, má na výsledný děj největší vliv a reakce je pak obvykle nízkého řádu.

V případě monomolekulárního rozkladu látky A může v závislosti na povaze sorbované látky být tato reakce nultého, prvního nebo necelistvého řádu, přičemž rychlost reakce ( $v$ ) je úměrná koncentraci výchozí látky A na povrchu katalyzátoru, tj. je úměrná velikosti povrchu, který je jí pokryt ( $\theta_A$ ) – viz rovnice 8:

$$v = k \cdot \theta_A \quad (8)$$

Podíl pokrytého povrchu však nelze přímo měřit a proto je nutno jej vyjádřit v závislosti na tlaku nebo koncentraci látky A v objemové fázi. K tomuto vyjádření použijeme Langmuirovu rovnici (7) a rychlostní rovnice získá tento tvar (9):

$$v = k \cdot \frac{Kp_A}{1 + Kp_A} \quad (9)$$

V případě, že má výchozí látka A nízký adsorpční koeficient ( $K$ ), popřípadě je její tlak (nebo koncentrace) dostatečně nízký ( $1 \gg Kp_A$ ), rovnice se zjednoduší (10):

$$v = k \cdot Kp_A = k' \cdot p_A \quad (10)$$

Rychlost je tedy přímo úměrná tlaku (koncentraci) výchozí látky a reakce je prvního řádu. Tímto způsobem probíhá např. rozklad jodovodíku na platině.

Má-li naopak výchozí látka vysoký adsorpční koeficient nebo je-li její tlak (koncentrace) dosti vysoký ( $Kp_A \gg 1$ ), rychlostní rovnice se rovněž zjednoduší (11):

$$v = k \cdot \frac{Kp_A}{Kp_A} = k \quad (11)$$

Rychlost je na tlaku nezávislá a reakce je nultého řádu. Z výše uvedených modelů je zřejmé, že v přechodné oblasti nebude mít reakce celistvý řád (např. rozklad  $AsH_3$  na arsenu) a rovnice nabude tvaru (12):

$$v = k' p^n \quad (\theta = K' p^n, 0 < n < 1) \quad (12)$$

Jiná situace nastane v případě, že nelze zanedbat adsorpční koeficient produktu rozkladu  $K_R$  a na povrchu sorbentu si výchozí a výsledná látka konkurují (viz rovnice 13 – 15):

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_R p_R} \quad (13)$$

$$\theta_R = \frac{K_R p_R}{1 + K_A p_A + K_R p_R} \quad (14)$$

$$v = k \cdot \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_R p_R} \quad (15)$$

Má-li výchozí látka i produkt vysoký adsorpční koeficient nebo reakce probíhá při dostatečném tlaku (koncentraci), pak rovnice (15) přechází na tvar (16):

$$v = k \cdot \frac{K_A p_A}{K_A p_A + K_R p_R} \quad (16)$$

V případě, že relativně vysoký adsorpční koeficient náleží produktu, rovnice se dále zjednoduší (17):

$$v = k \cdot \frac{K_A p_A}{K_R p_R} = k' \cdot \frac{p_A}{p_R} \quad (17)$$

V obou případech (rovnice 16 a 17) má produkt R inhibiční vliv a rychlost reakce s růstem parciálního tlaku produktu klesá.

Uvažujeme-li reakci druhého řádu, kde spolu reagují dvě látky A a B, má obecná rychlostní rovnice tvar (18):

$$v = k \cdot \theta_A \theta_B = k \cdot \frac{K_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (18)$$

Adsorbují-li se obě látky slabě, rovnice (18) se zjednoduší (19):

$$v = k \cdot K_A K_B p_A p_B = k' \cdot p_A p_B \quad (19)$$

Adsorbuje-li se slabě jen jedna z látek (např. A), pak rychlostní rovnice přejde do tvaru daného rovnicí (20):

$$v = k \cdot \frac{K_A p_A}{K_B p_B} = k' \cdot \frac{p_A}{p_B} \quad (20)$$

I v případě bimolekulární reakce se může produkt R účastnit sorpční rovnováhy a obsazuje část povrchu katalyzátoru ( $\theta_R$ ). Pro  $\theta_A$  pak platí:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R} \quad (21)$$

Analogické výrazy lze zavést pro  $\theta_B$  a  $\theta_R$ . Adsorbují-li se látky A a B dostatečně silně, reagují pak spolu dle Langmuir-Hinshelwoodova mechanismu a pro rychlostní rovnici platí (22):

$$v = k \cdot \theta_A \theta_B = k \cdot \frac{K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R)^2} \quad (22)$$

Adsorbuje-li se např. látka B ve srovnání s látkou A slabě, pak adsorbovaná látka A může reagovat s látkou B přistupující z objemové fáze (Eley-Ridealův mechanismus) a pro rychlost platí (23):

$$v = k \cdot \theta_A p_B = k \cdot \frac{K_A p_A p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R} \quad (23)$$

Jestliže jsou podmínky reakce navoleny tak, že  $K_A p_A \gg 1 + K_B p_B + K_R p_R$ , potom v případě Langmuir-Hinshelwoodova mechanismu se rovnice (22) zjednoduší (24):

$$v = k \cdot \frac{K_B p_B}{K_A p_A} \quad (24)$$

Z rovnice (24) je zřejmé, že látka A působí inhibičně. Probíhá-li však reakce mechanismem Eley-Ridealovým, je za těchto podmínek reakce prvního řádu vůči látce B a nultého vůči A (25):

$$v = k \cdot p_B \quad (25)$$

### 3.2.1 Vliv teploty

Teplota má u heterogenně katalyzovaných reakcí dvojí vliv – jednak mění reakční rychlost adsorbovaných molekul, jednak ovlivňuje koncentraci výchozích látek a produktů na povrchu katalyzátoru. Zatímco rychlostní konstanta roste se vzrůstající teplotou (Arrheniova rovnice), velikost adsorpčního koeficientu s teplotou klesá, neboť adsorpce je exotermní pochod (rovnice 26 a 27):

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (26)$$

$$K = K_0 \cdot e^{\lambda/RT} \quad (27)$$

V rovnici (27) představuje  $\lambda$  adsorpční teplo. Z rovnic je patrné, že tyto vlivy působí protichůdně a záleží na typu reakce, resp. na řádu reakce, jak se účinek teploty projeví. Je-li reakce nultého řádu v celé studované oblasti teplot, má změna teploty vliv pouze na rychlostní konstantu reakce (28):

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (28)$$

Aktivační energie zjištěná tímto způsobem je skutečnou aktivační energií. Je-li reakce ve studované oblasti prvního řádu (29)

$$v = k \cdot K_A p_A = k' \cdot p_A \quad (29)$$

ovlivní změna teploty rychlostní konstantu i adsorpční koeficient (30):

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} + \frac{d \ln K_A}{dT} = \frac{E_a - \lambda}{RT^2} = \frac{E'}{RT^2} \quad (30)$$

Experimentálně stanovená energie  $E'$  se rovná skutečné aktivační energii zmenšené o adsorpční teplo výchozí látky. Oba teplotní vlivy působí proti sobě: výsledná

rychlost celkového děje se zvyšuje pomaleji než rychlost vlastní reakce. V případě, že je k dispozici dostatečně široký soubor dat z měření teplotní závislosti, lze pozorovat přechod z nultého řádu, který má reakce při nízkých teplotách, kdy je povrch zcela pokryt, na prvý řád – tato situace nastává v důsledku vysokých teplot, při kterých je povrch zaplněn neúplně.

Je-li reakce druhého řádu, ovlivní ji teplota výrazněji, než v předchozím případě, neboť hodnota aktivační energie  $E'$  bude v sobě zahrnovat adsorpční tepla obou výchozích látek A a B (rovnice 31 a 32):

$$v = k \cdot K_A p_A \cdot K_B p_B = k' \cdot p_A p_B \quad (31)$$

$$E' = E_a - \lambda_A - \lambda_B \quad (32)$$

V situaci, kdy reakce druhého řádu probíhá za účasti jediné výchozí látky, platí výraz (33):

$$E' = E_a - 2\lambda \quad (33)$$

Některé reakce mohou být silně inhibovány např. produktem nebo rozpouštědlem. V takovém případě je vliv teploty ještě složitější (rovnice 34 a 35):

$$v = k \cdot \frac{K_A p_A}{K_i p_i} = k' \cdot \frac{p_A}{p_i} \quad (34)$$

$$E' = E_a - \lambda_A + \lambda_i \quad (35)$$

Zjištěná aktivační energie  $E'$  je dána skutečnou aktivační energií  $E_a$ , která je zmenšená o adsorpční teplo výchozí látky a zvýšená o adsorpční teplo inhibičně působící látky.

Teplotní závislost rychlostní konstanty  $k$  také umožňuje určit, zda je celý děj v heterogenním systému řízen rychlostí difuze, či rychlostí chemické reakce. Experimentálně zjištěná závislost může být lineární v souřadnicích  $k - \sqrt{T}$ , což odpovídá

teplotní závislosti difuzního koeficientu a děj je tedy řízen difuzí. Je-li však řídicím dějem v heterogenním systému chemická přeměna, odpovídá teplotní závislost Arrheniově rovnici a je tedy lineární v souřadnicích  $\log k - T^{-1}$ .

## 4 KATALYTICKÝ ROZKLAD $H_2O_2$

Již v úvodu byla zmíněna významná pozice oxidů železa v oblasti katalytických dějů. V rámci ochrany životního prostředí je již více než dvacet let věnována značná pozornost možnostem, při nichž jsou různé organické polutanty odbourávány oxidativními procesy za účasti peroxidu vodíku. Při katalytickém rozkladu  $H_2O_2$  vzniká mimo jiné i hydroxylový radikál ( $HO\cdot$ ), jenž je schopen oxidovat i velmi stálé aromatické látky. Jako katalyzátory dekompozice  $H_2O_2$  mohou být použity rozpustné formy  $Fe^{II}$  nebo  $Fe^{III}$ , známé v literatuře jako Fentonovy reakční systémy [73–77] nebo může být využito katalytických schopností tuhých látek – např. oxidů železa [49–51, 78–95]. Kinetika rozkladu peroxidu je samozřejmě určena nejen teplotou, či typem a koncentrací katalyzátoru, ale i koncentrací  $H_2O_2$  a hodnotou pH. Vlastní oxidace cílových látek je však významně ovlivňována i složitostí matrice, ve které se nacházejí, neboť dané prostředí může obsahovat značné množství zhášečů a lapačů radikálů [49]. Nevýhodou homogenní katalýzy je nutnost udržovat hodnotu pH příslušných roztoků v kyselé oblasti (pH 2 – 4) a také skutečnost, že v průběhu katalytického děje vzniká sraženina amorfního oxohydroxidu, následkem čehož je zpomalována produkce hydroxylového radikálu [49]. Zmiňovaná negativa se však netýkají heterogenní katalýzy a proto jsou oxidy železa při rozkladu  $H_2O_2$  a související degradaci kontaminantů výhodnou alternativou. Efektivita tuhých katalyzátorů je pochopitelně spojována s velikostí plochy jejich povrchu, nicméně další vlastnosti, které mohou katalytickou aktivitu oxidů železa ovlivnit (struktura, krystalinita) jsou v odborné literatuře charakterizovány poměrně zřídka. Jisté srovnání katalytických vlastností ferrihydritu ( $190\text{ m}^2/\text{g}$ ), goethitu ( $40\text{ m}^2/\text{g}$ ) a hematitu ( $9\text{ m}^2/\text{g}$ ) bylo publikováno autory Huang a kol. [88]. Ačkoliv rychlostní konstanta rozkladu peroxidu při použití ferrihydritu byla



přibližně o dva řády větší než u dalších dvou oxidů, po znormování resp. vztažení konstanty na jednotkovou plochu povrchu dosahovaly všechny tři velmi podobných hodnot. Tyto výsledky potvrzují zřejmou úlohu a význam plochy povrchu, zároveň však naznačují, že chemické složení oxidů železa nijak významně jejich účinnost neurčuje.

V r. 2007 byl publikován článek [53], v němž je na katalytickou aktivitu povrchů předložen nový náhled. Autoři zde popisují významnou roli kvality, resp. krystalinity katalyzátoru (oxidu železitého), která se při rozkladu peroxidu vodíku uplatňuje způsobem, jenž zřetelně převažuje nad efektem plochy povrchu při stejném chemickém složení katalyzátoru (viz také str. 70). Uvedené zjištění následně vedlo ke snaze o další charakterizaci vlivu kvality povrchu na rychlost katalytického rozkladu  $H_2O_2$  a tedy i k hlavnímu cíli této disertační práce. V dalších kapitolách budou z tohoto důvodu zkoumány a vyhodnocovány jednotlivé vzorky oxidu železitého, jež se díky přípravě za odlišných podmínek liší nejen plochou povrchu, ale i polymorfním složením (hematit vs. maghemit) a velikostí částic a mezičásticových prostor.

## 5 TERMICKÁ DEKOMPOZICE DIHYDRÁTU ŠŤAVELANU ŽELEZNATÉHO

Termicky indukovaná dekompozice vhodných prekurzorů v pevné fázi představuje poměrně jednoduchý, přímočarý a současně i finančně nenáročný způsob přípravy oxidů železa. Dihydrát šťavelanu železnatého je typickým představitelem takovéto výchozí látky, nicméně složení výsledných produktů velmi závisí na experimentálních podmínkách, při kterých termolýza probíhá. K parametrům, jež předurčují strukturu a kompozici vznikající směsi náleží nejen teplota a atmosféra (oxidační, redukční, inertní, přítomnost vodních par), ale také doba a způsob ohřevu (dynamický, izotermický), či velikost, morfologie a množství (resp. tloušťka vrstvy) prekurzoru.

Při rozkladu prováděném v inertní atmosféře ( $N_2$ ) byl jako primární produkt tohoto procesu identifikován wüstit ( $FeO$ ), jenž se následně transformoval na magnetit a kovové železo ( $\alpha-Fe$ ) [96–99], nicméně jiní autoři ve svých publikacích přítomnost  $\alpha-Fe$  nepotvrdili [100, 101]. Žádné stopy kovového železa nenalezl ani Anantharaman a kol. [102], na druhou stranu však autoři této publikace pozorovali spolu s magnetitem i výskyt hematitu. Zajímavě se také jeví jejich zjištění, že v dusíkové atmosféře, jež obsahuje vodní páry je konečným produktem čistý magnetit.

Taktéž v redukční atmosféře ( $H_2$ ) byl wüstit prezentován jako oxid vznikající v prvních fázích konverze [103, 104], přičemž v následných transformačních procesech dochází ke vzniku magnetitu,  $\alpha-Fe$  a také cementitu ( $\theta-Fe_3C$ ).

Poněkud jiný průběh má termicky indukovaná přeměna šťavelanu v atmosféře vlastních rozkladných plynů ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ) [105]. V tomto případě to byl magnetit, jenž byl označen jako prvotně vznikající oxid železa. Následně pak při teplotách nad  $380\text{ }^\circ C$  dochází za účasti  $CO$  k přeměně zbytků  $FeC_2O_4$  na cementit, který však při dalším zvýšení teploty přechází v  $\alpha-Fe$  a uhlík. Při teplotě nad  $535\text{ }^\circ C$  byl pozorován proces, při kterém se oxidem uhelnatým přítomný magnetit redukoval na  $FeO$ .

Rovněž studiu dekompozice dihydrátu šťavelanu železnatého v oxidační atmosféře se věnovala řada autorů, přičemž v některých člácích je jako výsledný produkt prezentován pouze hematit [97, 100, 106, 107]. Další autoři však potvrzují

kromě  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i přítomnost maghemitu [54, 108–110], který je ve výsledných vzorcích nalézán také v případě, že konverze  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  probíhá v přítomnosti vodních par, resp. je prováděna s vlhkým šťavelanem [100, 101, 111]. Rane a kol. mimo jiné publikovali výsledky [101], dle kterých byl maghemit s hematitem společným produktem dekompozice šťavelanu v prostředí nepohyblivého vzduchu (static air), zatímco v proudícím vzduchu (dynamic air) byl výsledkem pouze hematit. Jako meziprodukty oxidativní dekompozice byly v některých případech předpokládány oxidy železa wüstit a magnetit [97, 100, 101], popřípadě pouze magnetit [108]. Jiné studie však takovéto závěry nepotvrdily [53, 54, 109, 110] – rozbor výsledků experimentálních měření (především nízkoteplotní Mössbauerova spektroskopie ve vnějším magnetickém poli) ukazují na existenci amorfního oxidu železitého, jenž primárně vzniká z rozpadajících se struktur šťavelanu. Následně dochází k postupnému uspořádávání amorfních částic za vzniku nanokrystalů hematitu, popřípadě ve vnitřních vrstvách transformovaného vzorku může při dostatečné tloušťce vrstvy vznikat maghemit. Právě tato posledně zmíněná skutečnost, resp. objasnění vlivu teploty na vzájemný poměr hematitu a maghemitu ve výsledných produktech termické dekompozice  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vhodně rozšiřuje a doplňuje již publikované výsledky, zabývající se transformačními ději v pevných prekurzorech [53, 54].

## 6 EXPERIMENTÁLNÍ METODY A POSTUPY

### 6.1 Příprava vzorků a provedení termické dekompozice

V průběhu experimentů byl používán komerčně dostupný dihydrát šťavelanu železnatého (Sigma Aldrich), který však byl před vlastní aplikací nejprve homogenizován v achátové misce. Následně byl šťavelan v množství 1 g umístěn do keramického kelímku (průměr dna činil 23 mm), přičemž tloušťka vrstvy prekurzoru dosahovala asi 2 mm (1 mm nad dnem byl umístěn snímač teploty). Vlastní termická dekompozice  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  byla prováděna v peci (LM 112.07, Linn High Therm GmbH) izotermicky, za běžných atmosférických podmínek, vždy po dobu šesti hodin. Nejnižší nastavení teploty činilo 185 °C, nejvyšší pak 500 °C. Jednotlivé vzorky jsou v dalším textu označeny dle teploty přípravy následovně:

185 °C – A1	235 °C – A7	295 °C – A13
190 °C – A2	245 °C – A8	305 °C – A14
195 °C – A3	255 °C – A9	350 °C – A15
205 °C – A4	265 °C – A10	400 °C – A16
215 °C – A5	275 °C – A11	450 °C – A17
225 °C – A6	285 °C – A12	500 °C – A18

Teplota vzorku byla monitorována po celou dobu termolýzy Ni-Cr-Ni termočlánkem (GTT101000, Greisinger electronic GmbH) a zaznamenávána digitálním multimetrem (M-3850D, Metex Instruments) připojeným k PC. Po vyjmutí vzorku z pece byla část vzniklého oxidu železitého odebrána k měření katalytické aktivity při rozkladu peroxidu vodíku, zbývající část byla použita ke zjištění dalších kvalitativních charakteristik produktu (BET analýza, Mössbauerova spektroskopie, XRD, TEM, SEM).

## ***6.2 Měření katalytické aktivity***

U všech vzorků připravených při různých teplotách bylo provedeno měření katalytické aktivity při rozkladu peroxidu vodíku. Koncentrace oxidů při kinetických měřeních byla vždy 1 g/l, počáteční koncentrace  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $c_0$ ) činila 0,02 M. Do reakční směsi nebyly přidávány tlumivé roztoky, aby se předešlo nežádoucímu ovlivnění reakční rychlosti vlivem interakce  $\text{HO}^\cdot$  se složkami pufru, přičemž míra pH suspenze katalyzátoru v destilované vodě se pohybovala mezi hodnotami 6,3 – 6,5 po celou dobu reakce. Před přidáním příslušného množství peroxidu vodíku do reakční směsi byla suspenze sonifikována po dobu deseti minut. V průběhu reakce byla baňka se směsí destilované vody, oxidu železitého a peroxidu vodíku umístěna na třepačce, čímž bylo zajištěno trvalé a dostatečné rozptýlení částic katalyzátoru v celém objemu směsi. Z baňky byly v různých časových intervalech odebírány pomocí pipety vzorky (2 ml), které byly následně přefiltrovány v keramické fritě. Dále se ze zachyceného filtrátu aplikovalo množství 1,3 ml do kádinky s roztokem destilované vody, kyseliny sírové a síranu manganatého. Množství  $\text{H}_2\text{O}_2$  v odebraném filtrátu se poté stanovilo standardní titrací manganistanem draselným. V průběhu prvních měření katalytické aktivity bylo zjištěno, že usazeniny ve fritě při následných filtracích zřetelně ovlivňují množství peroxidu ve filtrátu (při průchodu roztoku usazeninou zřejmě dochází k rychlému katalytickému rozkladu přítomného peroxidu vodíku), proto byla fritka po každém použití pečlivě vypláchnuta destilovanou vodou.

## ***6.3 Další experimentální metody***

Plocha povrchu byla zjišťována za využití adsorpce dusíku na povrchu vzorku při teplotě 77,4 K statickou volumetrickou metodou na přístroji Sorptomatic 1990 (Thermo Finnigan). Adsorpční a desorpční izotermy byly měřeny pomocí zjištěných hodnot tlaku dusíku při jeho adsorpci (desorpci) v jednotlivých krocích měření až do saturace (nedochází k další adsorpci plynu na povrch). Specifická plocha povrchu vzorku byla vypočtena tříparametrovou metodou BET3 v intervalu relativních tlaků 0,0 až 0,5. Před

provedením vlastního měření byly vzorky nejprve odplyňovány (při pokojové teplotě) po dobu přibližně 20 hodin, přičemž konečný tlak v kyvetě se vzorkem byl nižší než 0,1 Pa.

Identifikace jednotlivých krystalových struktur oxidu železitého byla prováděna technikou rentgenové práškové difrakce (XRD) a Mössbauerovou spektroskopií. Transmisní  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerova spektra byla pořízena na Mössbauerově spektrometru s  $^{57}\text{Co}$  zářičem umístěným v Rh matrici v režimu konstantního zrychlení a načtena do 512 kanálů. Základní měření byla prováděna při pokojové teplotě (RT), pro charakterizaci superparamagnetických nanočástic bylo využito měření ve vnějším magnetickém poli (5 T), aplikovaném paralelně s  $\gamma$ -zářením, při teplotě 5 K. Hodnoty izomerních posunů byly vztaženy k  $\alpha$ -Fe.

RTG difrakční analýza byla prováděna na přístroji PANalytical X'Pert PRO MPD s Co rentgenkou ( $\lambda = 0,1789$  nm,  $U = 40$  kV,  $I = 30$  mA). Vzorky byly nanášeny na bezdifrakční Si-destičku a měřeny v Bragg-Brentanově parafokusující geometrii. Fázová identifikace byla uskutečněna pomocí programu X'Pert HighScore, kvantitativní analýza byla provedena s využitím Rietveldovy metody.

Snímky z transmisní elektronové mikroskopie (TEM) byly získány pomocí JOEL JEM 2010 s  $\text{LaB}_6$  katodou, při urychlovacím napětí 200 kV. Pozorovaný materiál byl nejprve sonifikován v ethanolu, poté byla suspenze nakápnuta na měděnou mřížku s uhlíkovou membránou a usušena při pokojové teplotě.

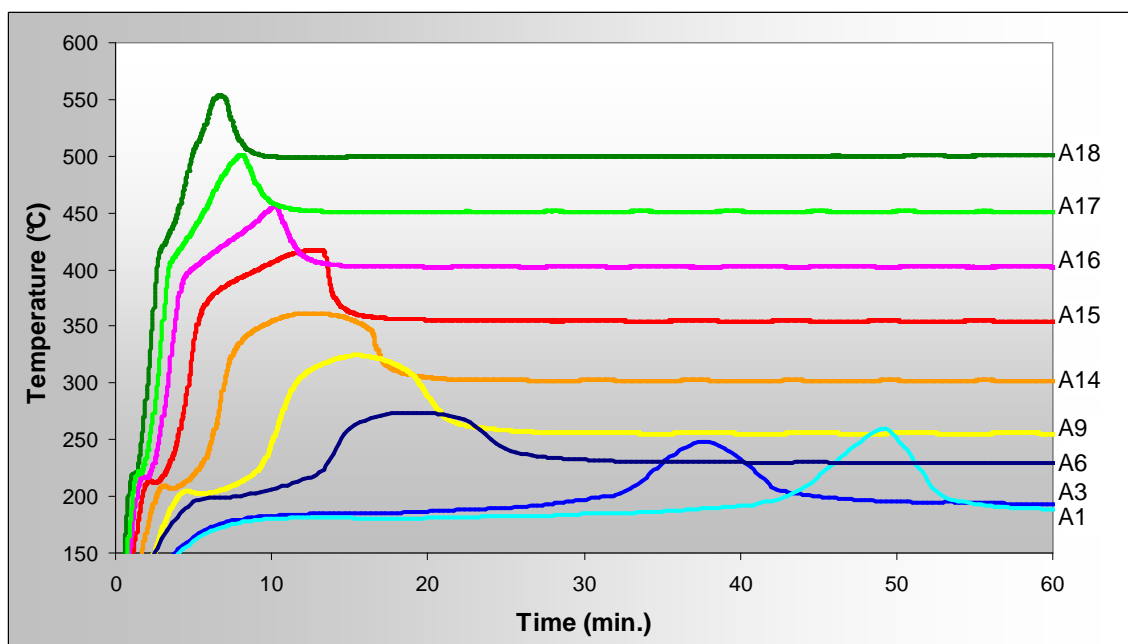
Další obrazové záznamy byly pořízeny s využitím rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) na přístroji Hitachi SCI-6600 FEG při napětí v rozsahu od 1 do 3 kV a pracovní vzdálenosti od 3 do 10 mm. Materiál vzorků byl nanesen na vodivý, uhlíkový disk, pozorování bylo prováděno bez pokovení.

## 7 VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍCH MĚŘENÍ A DISKUZE

### 7.1 Termicky indukovaná dekompozice $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Jak již bylo řečeno v kapitole 5.1, jednotlivé vzorky dihydrátu šťavelanu železnatého byly vždy zpracovávány v množství 1 g . Uvedená hmotnost byla stanovena tak, aby i při nejnižší nastavené teplotě (tj. 185 °C) došlo v průběhu termického rozkladu k výskytu exoefektu. Tento jev je pozorován při izotermické dekompozici různých prekurzorů a je podmíněn právě dostatečnou tloušťkou vrstvy prekurzoru při zvolené rozkladné teplotě [54]. V případě šťavelanu železnatého je exoefektu připisován vznik podmínek, vhodných pro formování maghemitu, zatímco ve vzorcích, jejichž tloušťka vrstvy nedosahuje kritické hranice a exoefekt tedy není pozorován, je nalézána pouze jedna krystalická modifikace – hematit [53]. Z údajů uvedených v dalších kapitolách, vyplývá, že kombinace dvou faktorů – teploty dekompozice a tloušťky vrstvy prekurzoru při zvolené délce termolýzy (6 h.) významně ovlivňuje konečné fázové složení produktu, jinými slovy – vzájemný poměr obsahu hematitu a maghemitu.

Na obrázku 11 jsou zobrazeny záznamy časových závislostí teplotních průběhů vzorků, kalcinovaných při různých teplotách. Je zcela evidentní, že se zvyšujícím se nastavením teploty dekompozice dochází ke zkracování intervalů mezi počátkem termolýzy a náběhem exoefektu. Zatímco exoefekt ve vzorku A1 nastává asi po 43 minutách, u vzorku A3 dochází ke stejnému jevu již po 32 minutách. U vzorků připravovaných při vyšších teplotách je patrný náběh exoefektu ještě před momentem, kdy teplota vzorku dosáhne nastavené hodnoty a izotermická prodleva již není patrná. Po poklesu teploty zpět na nastavenou hodnotu již žádné další teplotní výkyvy nejsou pozorovány a průběh dekompozice je po zbytek časového limitu (6 h.) izotermický.



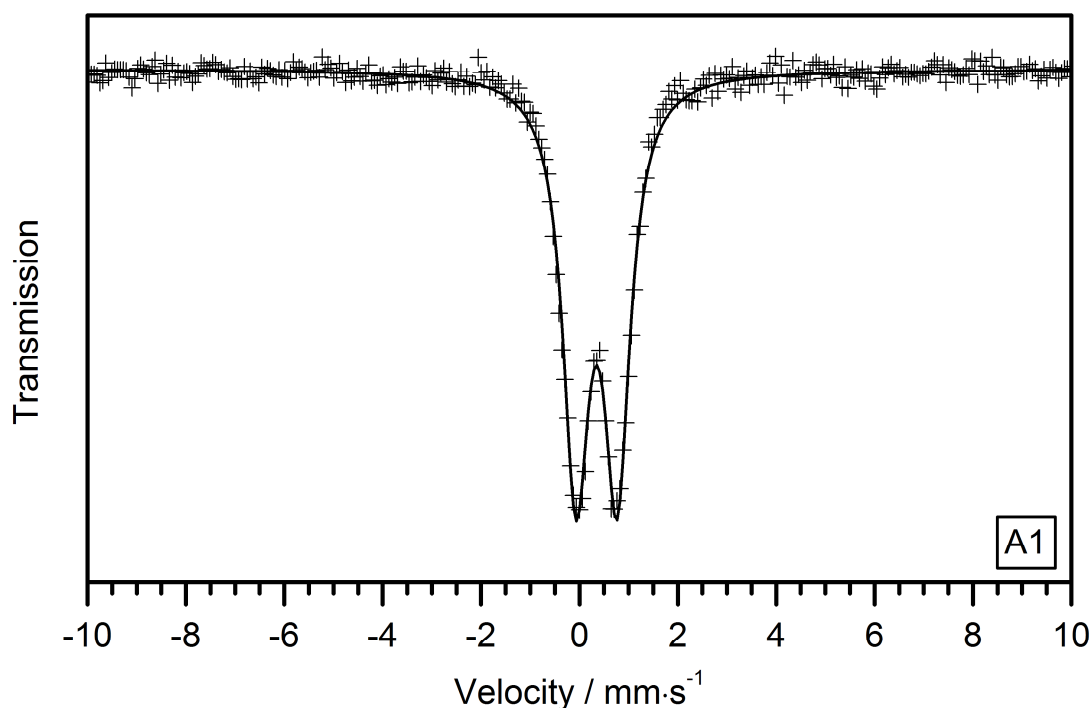
Obr. 11: Časový posun vzniku exoefektu v závislosti na nastavení teploty termické dekompozice

## 7.2 Mössbauerova spektroskopie

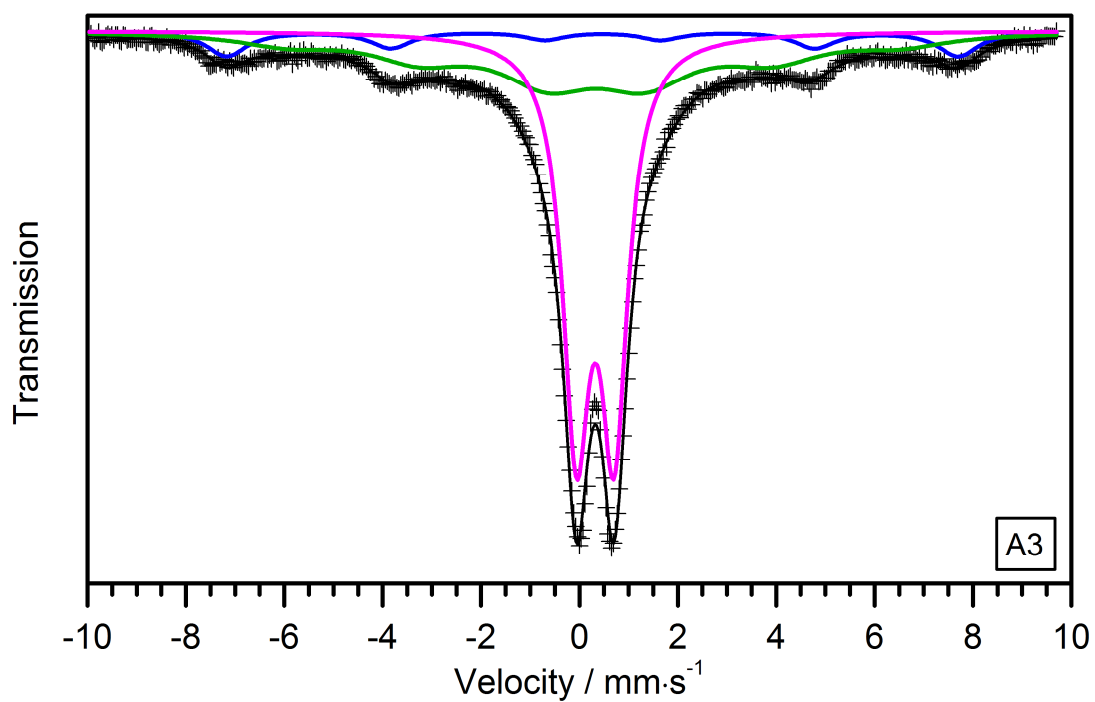
RT Mössbauerovo spektrum produktu A1, připraveného při nejnižší teplotě (185 °C) je v důsledku velmi malých rozměrů částic měřeného vzorku tvořeno pouze superparamagnetickým dubletem (obr. 12), jehož hodnota izomerního posunu ( $\delta = 0,35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) a kvadrupólového štěpení ( $\Delta E_Q = 0,83 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) odpovídá atomům  $\text{Fe}^{3+}$  ve vysokospinovém stavu s nesymetrickou distribucí elektrického náboje v jejich okolí (hyperjemné parametry všech Mössbauerových spekter, včetně nízkoteplotních měření ve vnějším magnetickém poli jsou uvedeny v tabulce 1 na konci kapitoly). RT spektra vzorků kalcinovaných při teplotě 195 °C a vyšší (A3 – A14) obsahují kromě dubletu i sextetovou komponentu. Z obrázků 13 – 15 je zřejmé, že se vzrůstající teplotou termické dekompozice dochází k postupnému nárůstu plochy sextetu za současného snižování relativního obsahu centrálního superparamagnetického dubletu, a dále pak ve spektrech vzorků A15 – A18 (obr. 16 – 19) již dublet zcela vymizel. Tyto změny jsou způsobeny vzrůstající velikostí nanokrystalů, přičemž v RT spektrech nebyla identifikována jiná



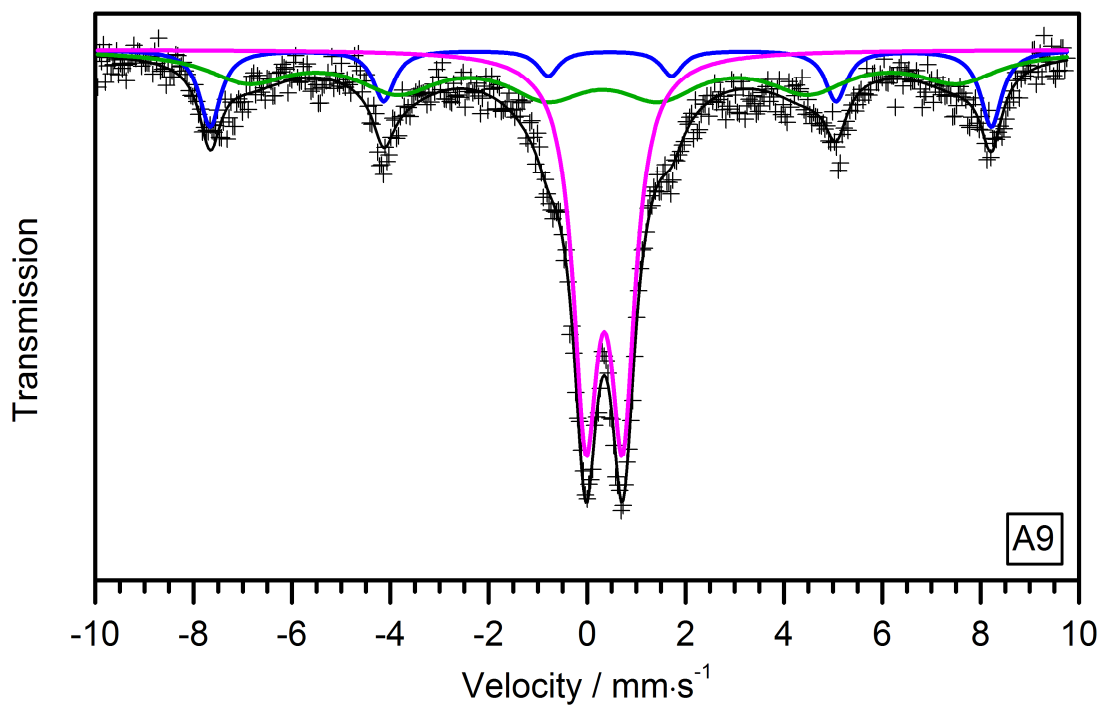
krystalická fáze než hematit a maghemit. Například sextet ve spektru vzorku A9 (obr. 14) byl fitován dvěma subspektry – první subspektrum s hyperjennými parametry  $\delta = 0,37 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\varepsilon_Q = -0,19 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  a  $H = 49,3 \text{ T}$  náleží slabě feromagnetickému hematitu, zatímco druhá sextetová komponenta se zřetelně menším izomerním posunem ( $\delta = 0,32 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ), nulovým kvadrupólovým posunem a hyperjenným magnetickým polem  $H = 44,8 \text{ T}$  je přiřazena ferimagnetickému maghemitu. Z porovnání hodnot hyperjenných magnetických polí, náležejících dobře vyvinutým krystalům hematitu a maghemitu (typicky 51,7 a 50 T [52]) s výše uvedenými hodnotami vyplývá, že zmiňované parametry jsou u obou sextetových subspekter vzorku A9 značně redukovány. Podobné snížení hyperjenných magnetických polí je popisováno autory Heřmánkem a Zbořilem ve studii [54] a je vysvětlováno velmi malým rozměrem nanokrystalických částic obou složek. Postupné zvyšování hodnoty  $H$  a současné zužování linií v RT spektrech vzorků připravovaných při vyšších teplotách tak svědčí o posunu v rozměrech částic – například ve spektru A16 (400 °C, obr. 17) již hyperjenná magnetická pole dosahují prakticky typických parametrů (51,5 a 49,7 T, viz tabulka 1).



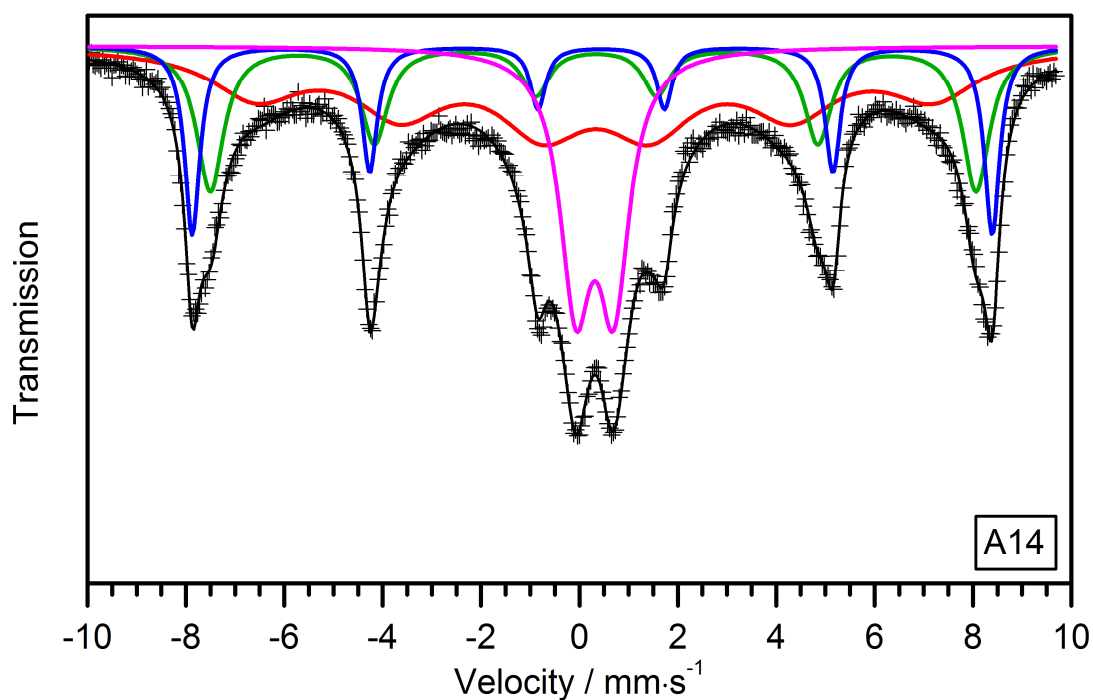
Obr. 12: RT Mössbauerovo spektrum vzorku A1, připraveného při teplotě 185 °C



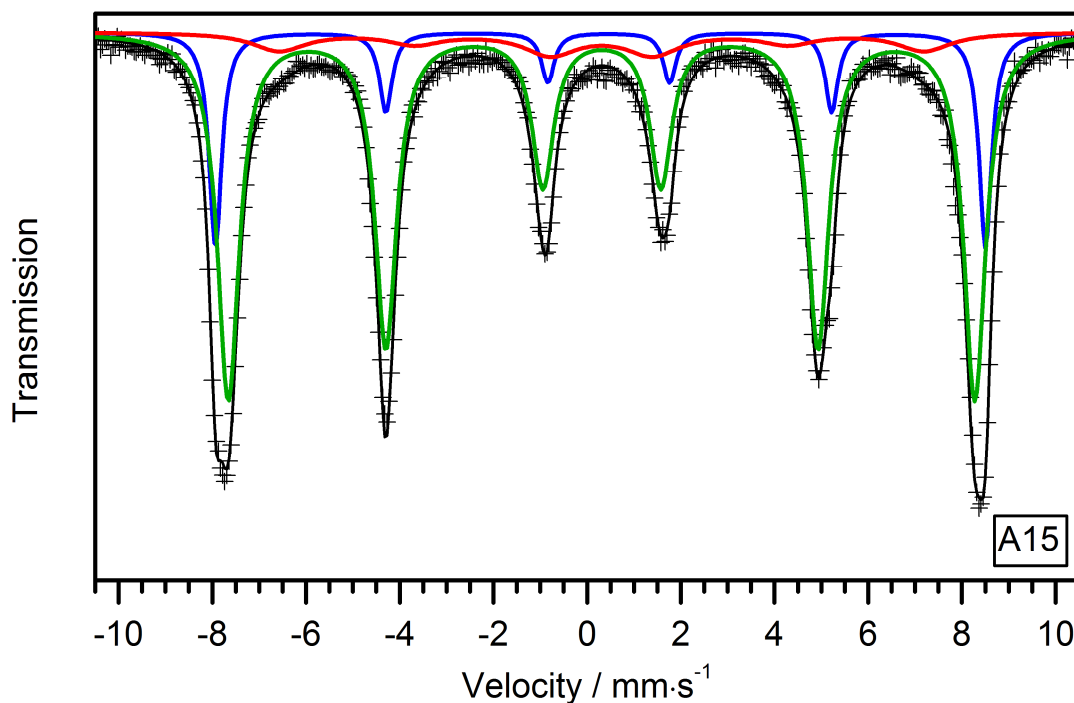
Obr. 13: RT Mössbauerovo spektrum vzorku A3 (195 °C) – ve spektru se začíná objevovat sextetová komponenta



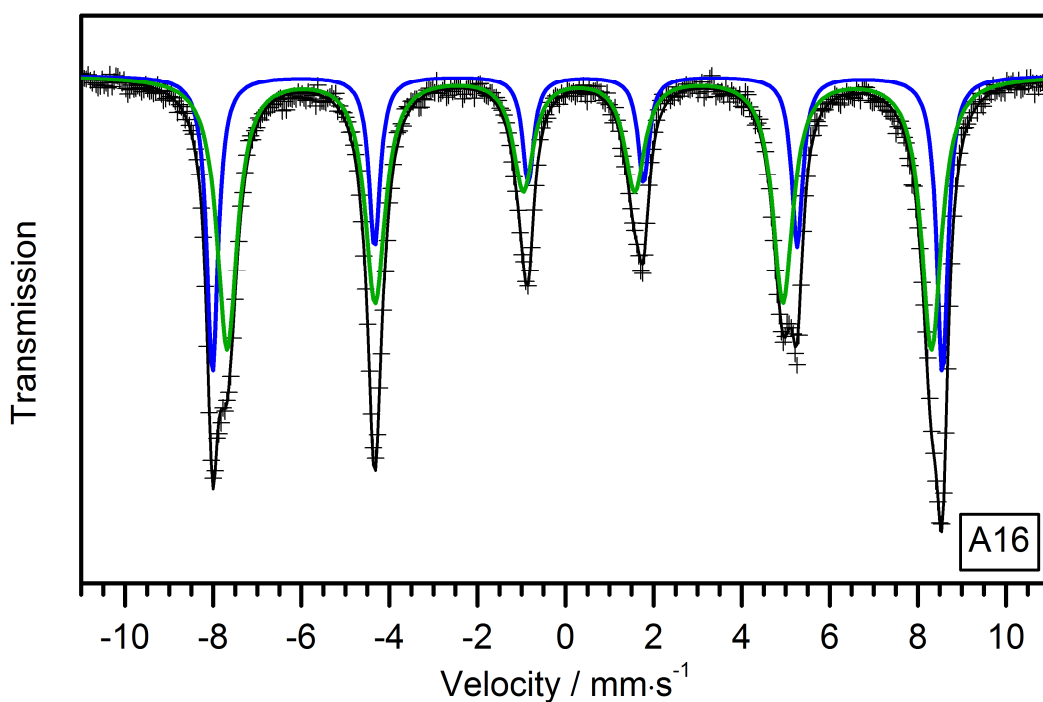
Obr. 14: RT Mössbauerovo spektrum vzorku A9 (255 °C) – v porovnání se spektrem vzorku A3 je zde patrný nárůst intenzity sextetu



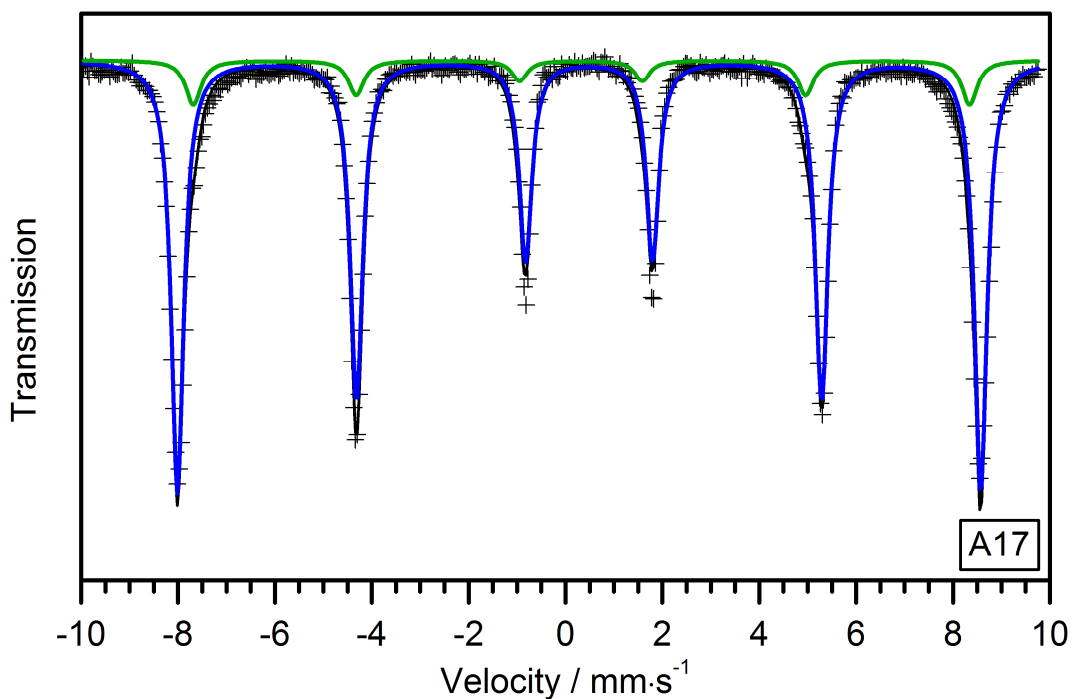
Obr. 15: V RT Mössbauerově spektru vzorku A14 (305 °C) dochází ke zřetelnému snížení intenzity superparamagnetického dubletu ve prospěch dalšího nárůstu sextetové komponenty



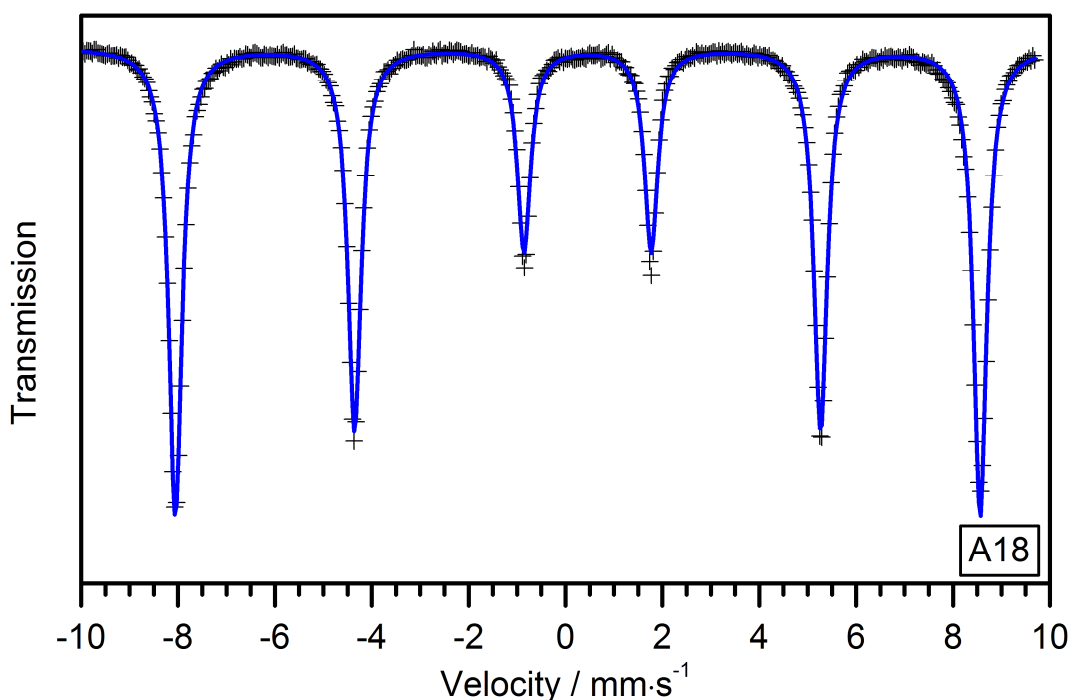
Obr. 16: Z RT Mössbauerova spektra vzorku A15 (350 °C) již zcela vymizel superparamagnetický dublet



Obr. 17: RT Mössbauerovo spektrum vzorku A16 (400 °C), modré subspektrum náleží hematitu, zelené maghemitu



Obr. 18: RT Mössbauerovo spektrum vzorku A17 (450 °C), v porovnání s předchozím obrázkem je zřetelný razantní pokles plochy zeleného subspektra ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )



Obr. 19: RT Mössbauerovo spektrum vzorku A18 (500 °C) je fitováno jediným sextetem, náležejícím  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

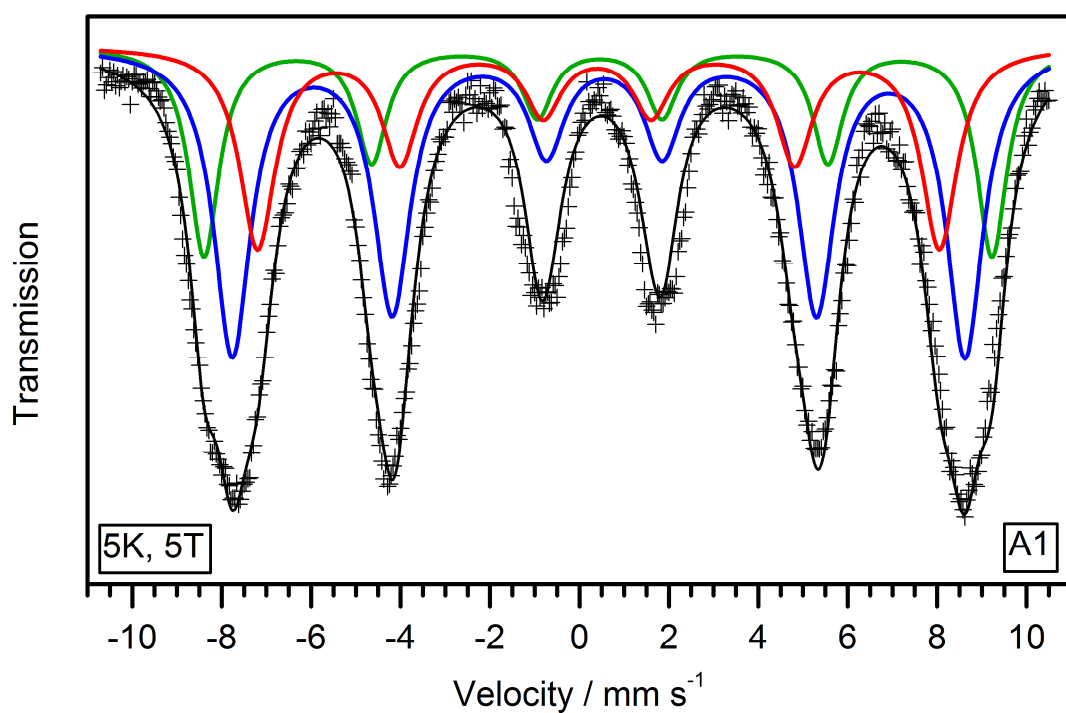
Mössbauerova spektra, měřená při nízké teplotě a ve vnějším magnetickém poli umožňují dobře rozlišit jednotlivé krystalické a magneticky neekvivalentní fáze přítomné ve vzorcích. Tato měření jsou důležitá především u vzorků, připravovaných při nižších teplotách a obsahujících ve svých RT spektrech dublet, neboť fázové složení superparamagnetické dubletové komponenty nelze z takového záznamu odhalit. V případě vzorku A1 je spektrum pořízené při teplotě 5 K a ve vnějším magnetickém poli 5 T tvořeno sextetem, jenž je fitován třemi subspektry (obr. 20). První sextetové subspektrum s izomerním posunem  $\delta = 0,49 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , kvadrupólovým posunem  $\varepsilon_Q = -0,13 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  a hyperjemným magnetickým polem  $H = 50,9 \text{ T}$  náleží hematitu, další dvě subspektra s parametry  $\delta = 0,44$  a  $0,41 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\varepsilon_Q = 0,04$  a  $0,03 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $H = 54,7$  a  $47,4 \text{ T}$  jsou přiřazena maghemitu. Intenzity spektrálních linií hematitu by měly být při zvolených experimentálních podmínkách měření v ideálním případě v poměru 3:4:1:1:4:3 a u spekter maghemitu v poměru 3:0:1:1:0:3. Nárůst, či pokles intenzity druhých a pátých linií ve spektrech měřených v magnetickém poli odpovídá antiferomagnetickým a ferimagnetickým vlastnostem  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Protože však

částice vzorku A1 mají rozměry menší než 10 nm (viz kapitola 6.4), promítají se do výsledných spektrálních záznamů nedokonalosti v uspořádání atomových magnetických momentů ve vnější slupce částic, které jsou negativně ovlivněny spinovou frustrací [52, 58, 112]. Druhá a pátá linie subspektra hematitu tedy nedosahuje intenzity, jež by byla očekávána u dostatečně velkých krystalů, a naopak v případě maghemitu nejsou zmiňované linie zcela potlačeny.

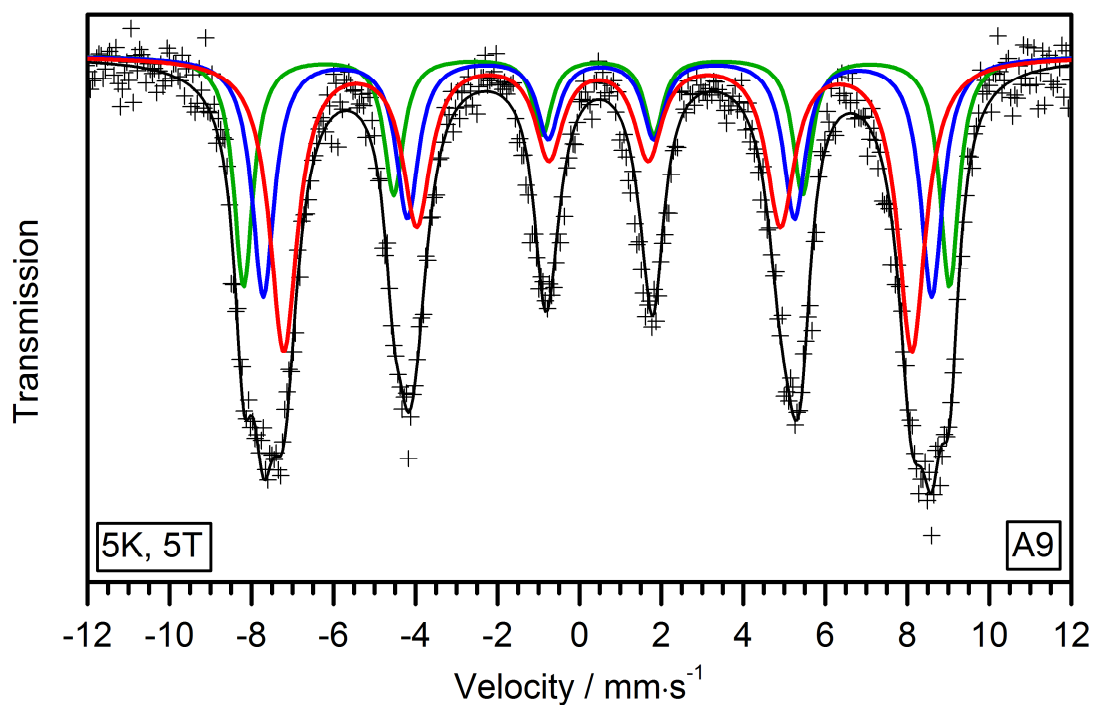
Extrémně malé rozměry ovlivňují také další vlastnost příslušející hematitu – přechod ze slabě feromagnetického do antiferomagnetického stavu, jenž nastává při teplotě pod 260 K (Morinova teplota). Ze záporné hodnoty kvadrupólového posunu subspektra hematitu ( $\epsilon_Q = -0,13 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) vyplývá, že studovaný materiál ani při teplotě 5 K nepřešel zcela do antiferomagnetického uspořádání. Takto významný posun Morinovy teploty je pozorován u nanokrystalického hematitu s rozměry pod 20 nm [52].

Vzájemný poměr ploch subspekter přiřazených maghemitu (ideálně 3:5) odráží tetraedrické a oktaedrické pozice kationtů  $\text{Fe}^{3+}$  v krystalové struktuře  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Poměr ploch subspekter ve studovaném vzorku A1 je však 5:6 a tato odchylka tedy naznačuje, že struktura nanočástic maghemitu obsahuje vysoký podíl vakancí.

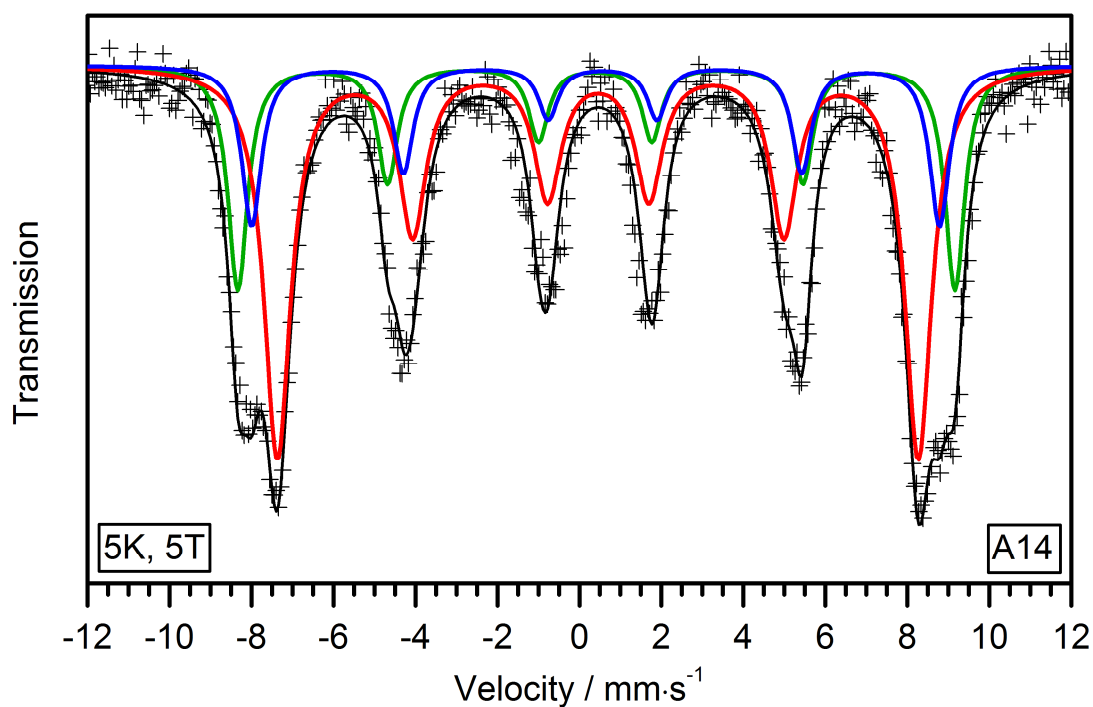
Ze studovaného záznamu dále vyplývá, že relativní plocha (RA) subspektra hematitu tvoří 50 % celkové plochy spektra, tj. vzájemný poměr množství  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je v daném vzorku 1:1. Spektra dalších vzorků (obr. 21 – 23), měřená za stejných podmínek (5 K, 5 T) odhalují, že se zvyšováním nastavení teploty, při níž probíhá termická dekompozice šťavelanu, dochází ve výsledných produktech k postupnému nárůstu přítomnosti maghemitu. Obsah  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dosahuje maxima ve vzorku A15 (350 °C), v jehož spektru zaujímají subspektra příslušející maghemitu 84 % celkové plochy, přičemž zbylých 16 % náleží hematitu (obr. 23). S dalším zvyšováním teploty však již dochází k úbytku ferimagnetické fáze (obr. 24), až při teplotě 500 °C obsahuje výsledný vzorek (A18) jen čistý hematit (obr. 25). Relativní plochy subspekter jsou vyčísleny spolu s hyperjennými parametry v tabulce 1 a na obrázku 26 jsou vyobrazeny podíly obou fází v jednotlivých vzorcích v závislosti na teplotě přípravy. Na zmiňovaném obrázku jsou také uvedeny podíly maghemitu, získané ze záznamů XRD pomocí Rietveldovy metody. Množství  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  získaná z XRD dat velmi dobře odpovídají podílům odvozeným z Mössbauerových spekter, odchylky jsou patrnější pouze u vzorků připravovaných při nižších teplotách, kde XRD spektra neumožňují přesnější analýzu.



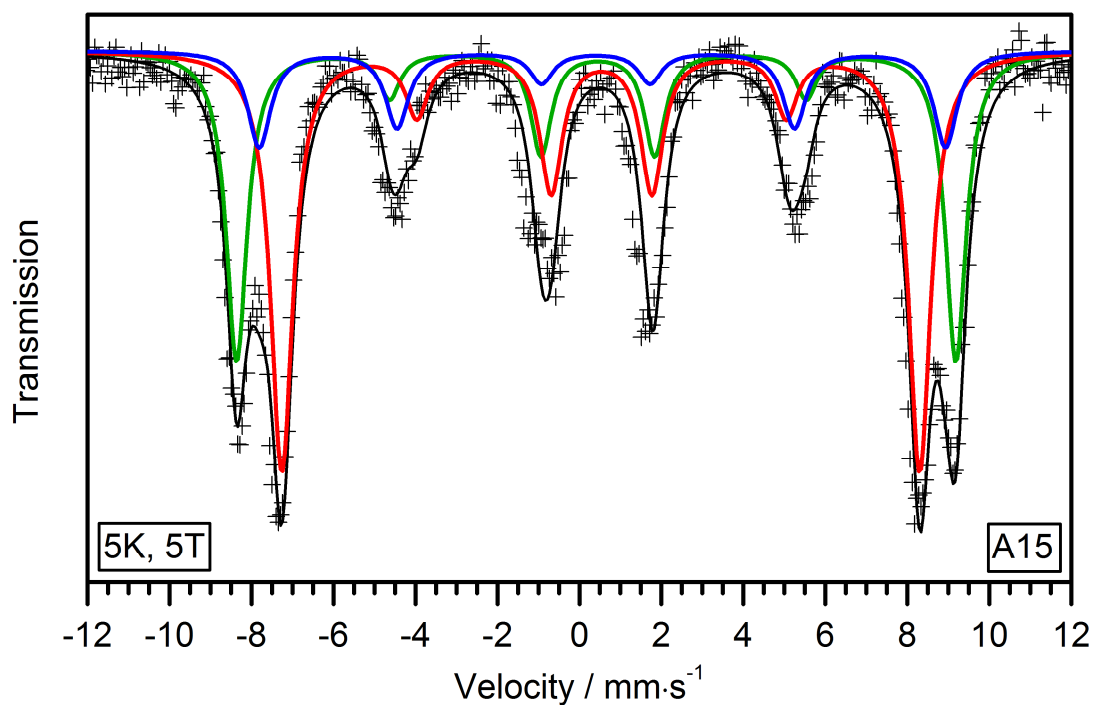
Obr. 20: Mössbauerovo spektrum (5 K, 5 T) vzorku A1 (185 °C). Modré subspektrum náleží hematitu, zelené a červené maghemitu.



Obr. 21: Mössbauerovo spektrum (5 K, 5 T) vzorku A9 (255 °C). Relativní plochy subspekter hematitu a maghemitu zaujímají 32 % a 68 %.

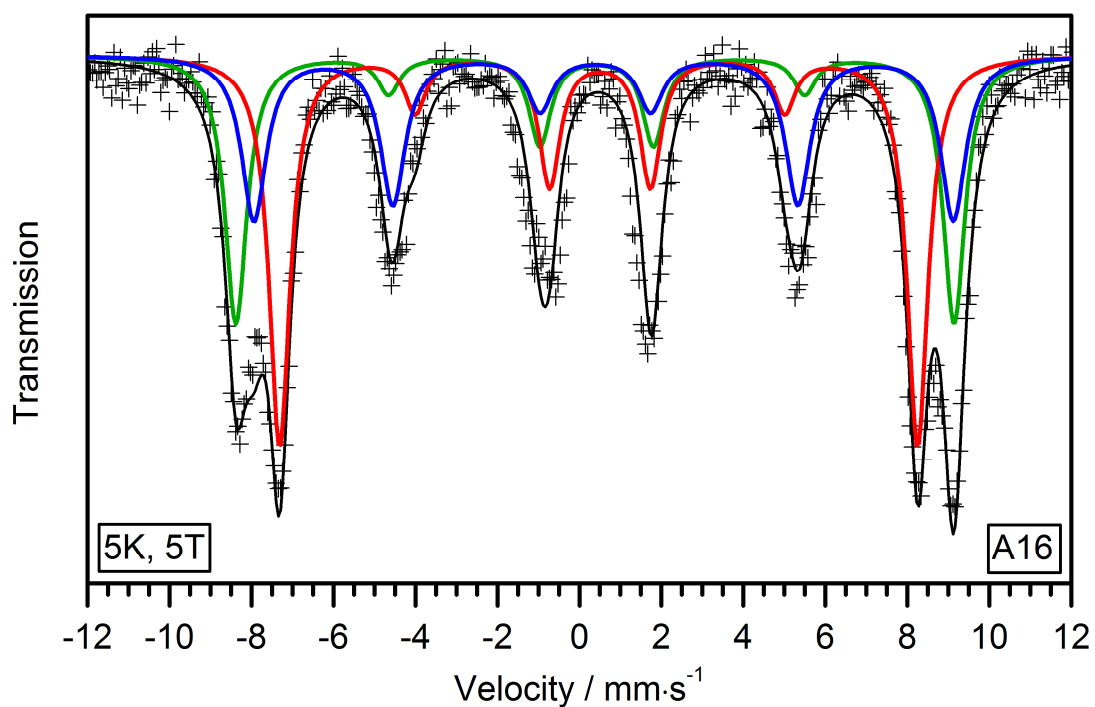


Obr. 22: Mössbauerovo spektrum (5 K, 5 T) vzorku A14 (305 °C). Obsah hematitu ve vzorku dále klesá (RA = 23 %).

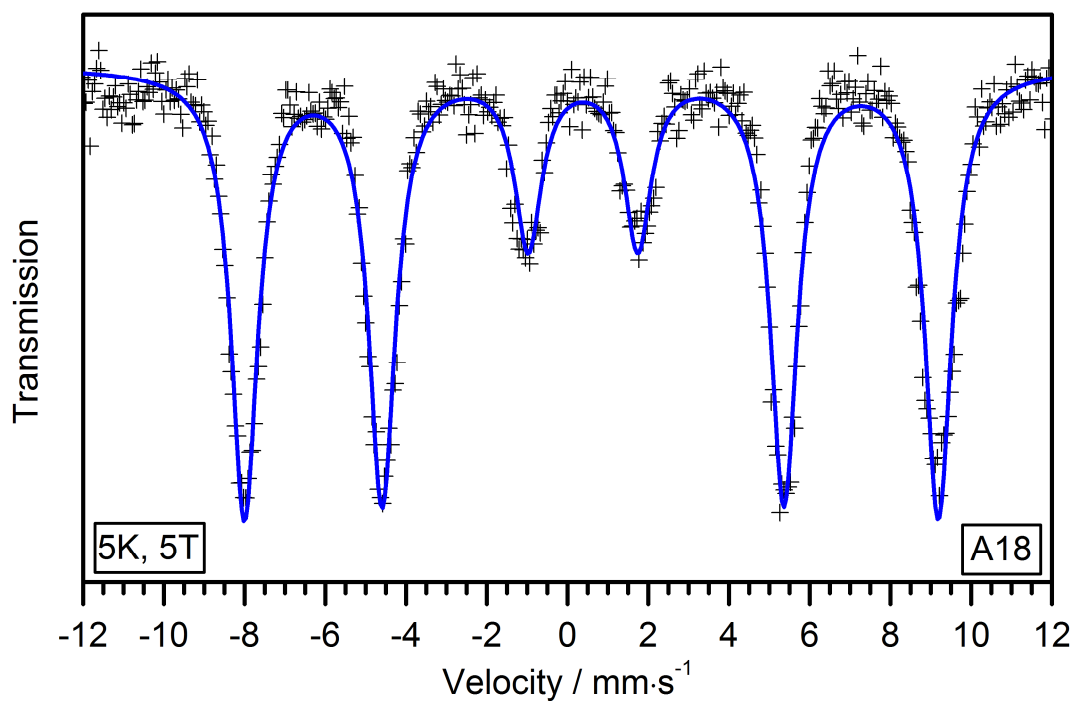


Obr. 23: Mössbauerovo spektrum (5 K, 5 T) vzorku A15 (350 °C). V tomto produktu dosahují v porovnání s ostatními vzorky relativní plochy subspekter maghemitu maxima (84 %).

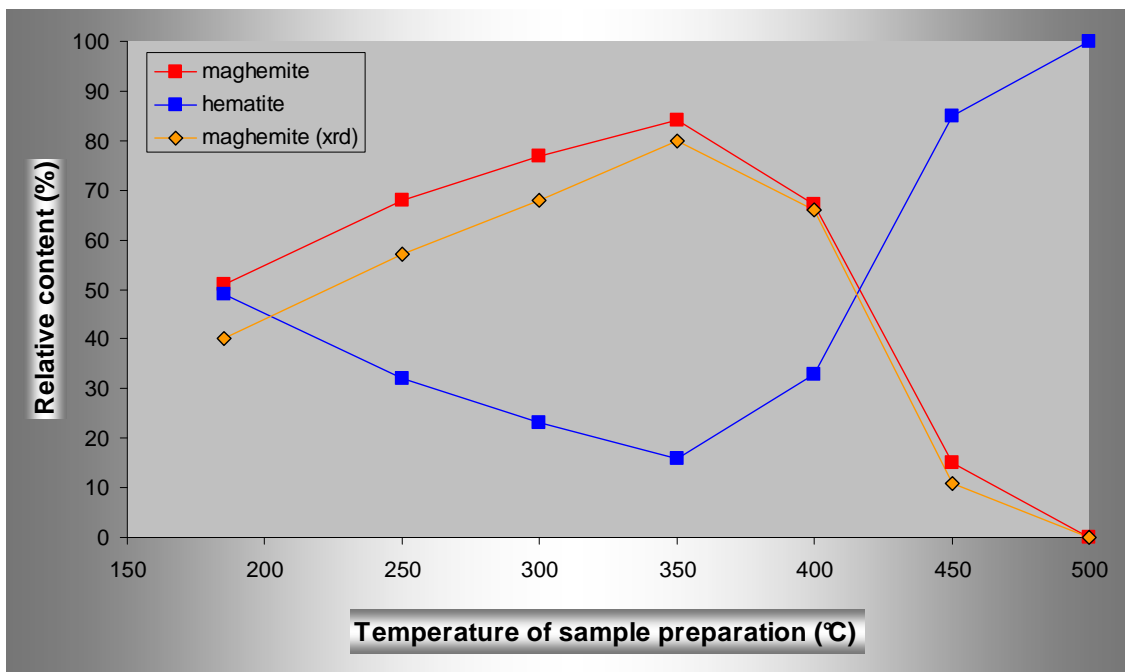




Obr. 24: Mössbauerovo spektrum (5 K, 5 T) vzorku A16 (400 °C). Relativní plochy subspekter maghemitu poklesly na 67 % ve prospěch hematitu.



Obr. 25: Mössbauerovo spektrum (5 K, 5 T) vzorku A18 (500 °C). Přítomný je pouze  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Obr. 26: Na tomto obrázku jsou uvedeny vzájemné podíly hematitu a maghemitu ve vzorcích, připravovaných při různých teplotách. Obsah fází je dán relativními plochami příslušných subspekter, jež jsou komponentami základního mössbauerovského záznamu, pořízeného při teplotě 5 K a ve vnějším magnetickém poli 5 T. Na obrázku je také uveden obsah maghemitu v příslušných vzorcích, jenž byl získán z XRD dat (viz legenda) za využití Rietveldovy metody.

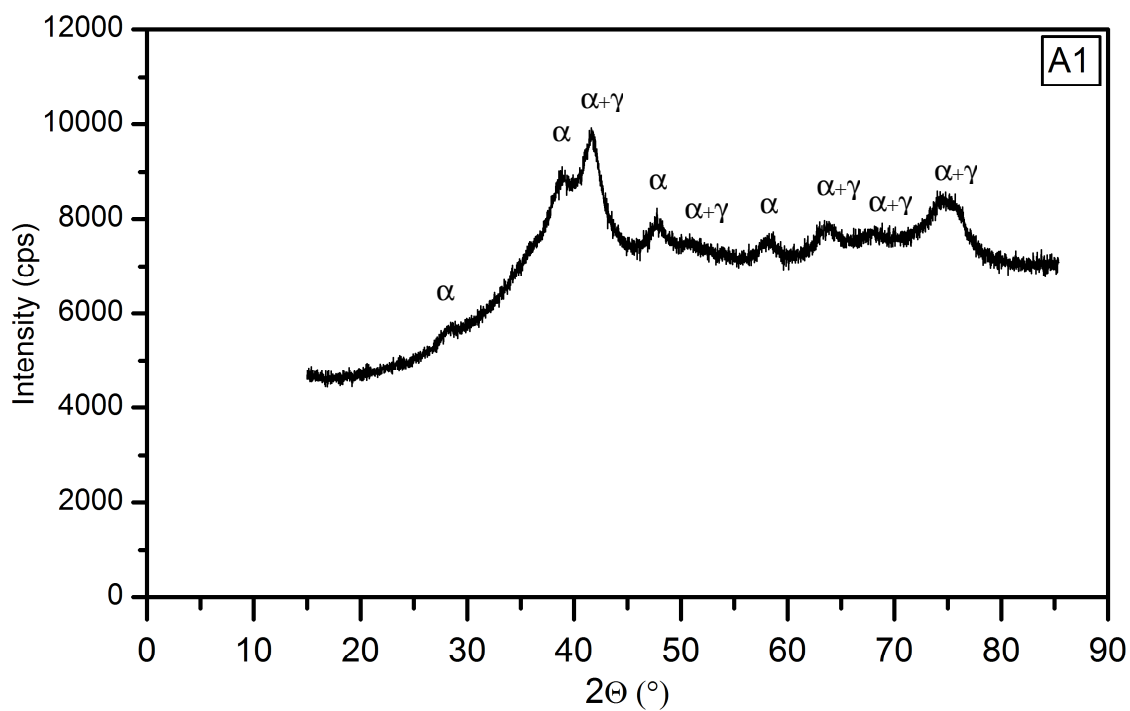
**Tabulka 1:** Mössbauerovské parametry vzorků oxidů železitých, připravených termickou dekompozicí  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  při různých teplotách po dobu šesti hodin.

Vzorek	$T_{\text{calc}}^a$	$T_{\text{meas}}^b$	$\delta^c$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\Delta E_Q^d$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\epsilon_Q^e$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	B/T <sup>f</sup>	RA (%) <sup>g</sup>	Fáze $\text{Fe}_2\text{O}_3$
A <sub>1</sub>	185 °C	RT	0,35	0,83			100	SP $\text{Fe}_2\text{O}_3$
		5 K / 5 T	0,49		-0,13	50,9*	50	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,44		0,04	54,7*	23	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,41		0,03	47,4*	27	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
A <sub>9</sub>	255 °C	RT	0,35	0,75			42	SP $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,37		-0,19	49,3	16	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,32		0	44,8	42	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
		5 K / 5 T	0,48		-0,09	50,7*	32	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,44		-0,04	53,5*	24	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,46		-0,02	47,6*	44	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
A <sub>14</sub>	300 °C	RT	0,31	0,77			20	SP $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,35		-0,19	50,5	16	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,31		-0,06	48,4	21	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
		5 K / 5 T	0,33		-0,06	42,8	43	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,48		-0,09	52,3*	23	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,41		-0,02	54,4*	23	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
A <sub>15</sub>	350 °C	RT	0,46		-0,01	48,6*	54	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,37		-0,18	51,1	17	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,31		-0,01	49,5	72	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
		5 K / 5 T	0,31		0	42,8	11	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,49		0,1	54*	16	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,33		-0,04	54,3*	31	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
A <sub>16</sub>	400 °C	RT	0,48		-0,04	48,4*	53	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,37		-0,19	51,5	34	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,31		0,01	49,7	66	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,49		0,23	53,5*	33	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
A <sub>17</sub>	450 °C	RT	0,33		-0,04	54,2*	26	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,49		-0,04	48,4*	41	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,38		-0,21	51,5	87	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
A <sub>18</sub>	500 °C	RT	0,32		0,01	49,8	13	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,35		-0,2	51,6	100	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			0,49		0,21	53,4*	100	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

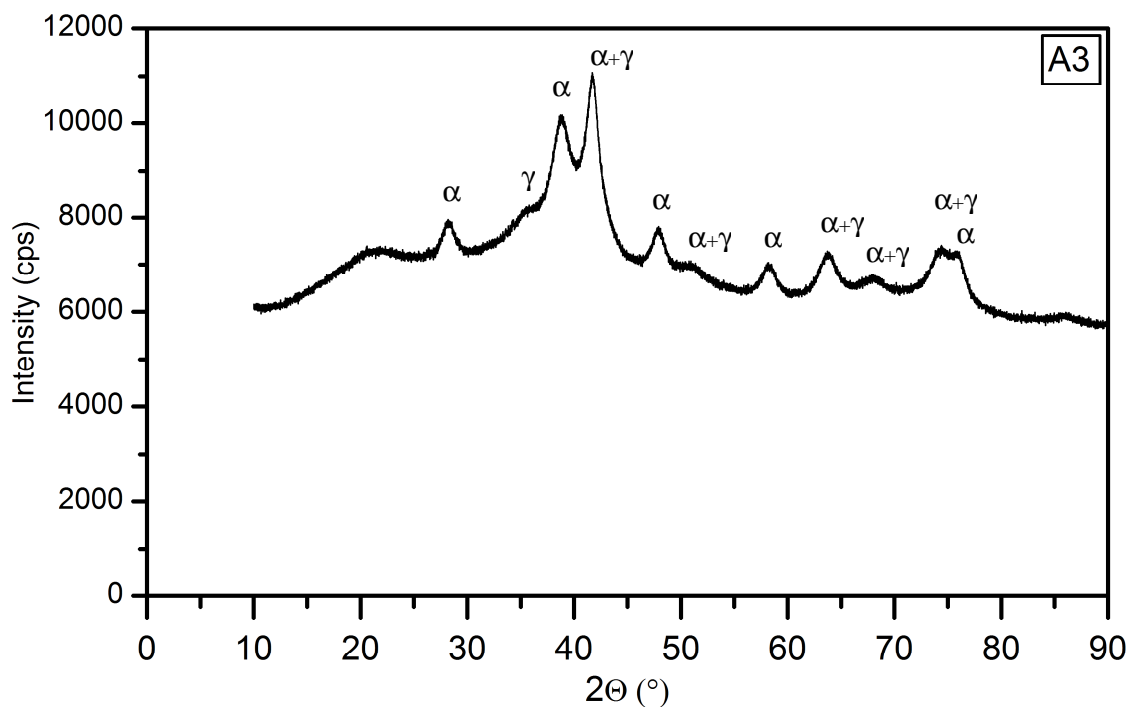
<sup>a</sup> teplota kalcinace, <sup>b</sup> teplota, při níž bylo spektrum pořízeno, <sup>c</sup> izomerní posun (vztažen k  $\alpha$ -Fe,  $\pm 0,01$ ), <sup>d</sup> kvadrupólové štěpení ( $\pm 0,01$ ), <sup>e</sup> kvadrupólový posun ( $\pm 0,01$ ), <sup>f</sup> hyperjenné magnetické pole ( $\pm 0,5$ ), <sup>g</sup> relativní plochy spekter ( $\pm 1$ ), \*Hodnota představuje efektivní magnetické pole, které je vektorovým součtem vnějšího a hyperjenného magnetického pole.

### 7.3 XRD difrakční analýza

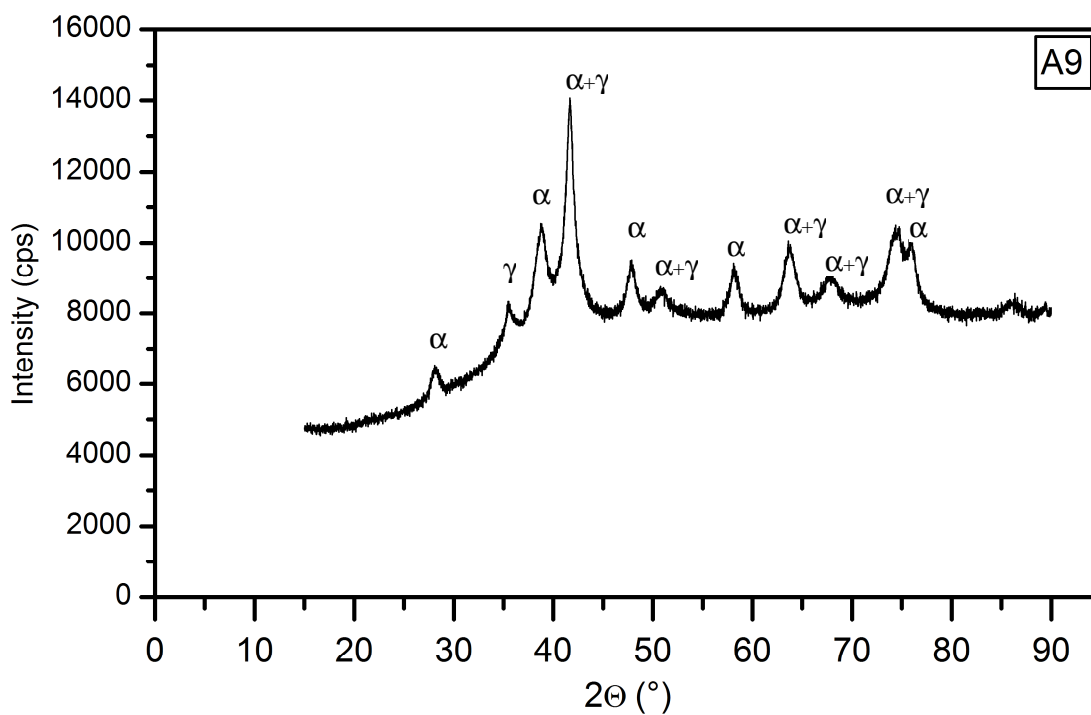
XRD data byla získávána souběžně s pořizováním mössbauerovských spekter k potvrzení údajů o fázovém složení produktů, ačkoliv vzorky kalcinované při nižších teplotách se jevíly vzhledem k velmi malým rozměrům nanokrystalů jako značně rentgenoamorfni. Nicméně i u vzorku, jenž byl připraven při nejnižší teplotě (A1) se v příslušném spektru objevují difrakční píky, jež lze přiřadit hematitu a maghemitu (obr. 27) a na druhou stranu v něm nejsou pozorovány linie, jež by odpovídaly nerozloženému prekurzoru. Píky jsou sice značně široké, ovšem s rostoucí teplotou přípravy materiálu se postupně zužují a separují (obr. 28 – 33), což odpovídá očekávanému nárůstu velikosti krystalů. V uvedených XRD záznamech jsou dobře pozorovatelné změny vzájemných poměrů v intenzitách difrakčních linií, které potvrzují postupný nárůst obsahu maghemitu s rostoucí teplotou rozkladu. Maximum  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je stejně jako v případě Mössbauerových spekter pozorováno ve vzorku A15 (obr. 31), po jeho dosažení přítomnost maghemitu v produktech klesá, až vzorek připravený při teplotě 500 °C (A18) obsahuje pouze hematit. K posouzení množství obou přítomných fází ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ve zkoumaných materiálech byla za využití Rietveldovy metody provedena kvantitativní fázová analýza, jejíž výsledky se velmi dobře shodují s údaji získanými z Mössbauerovy spektroskopie (obr. 26).



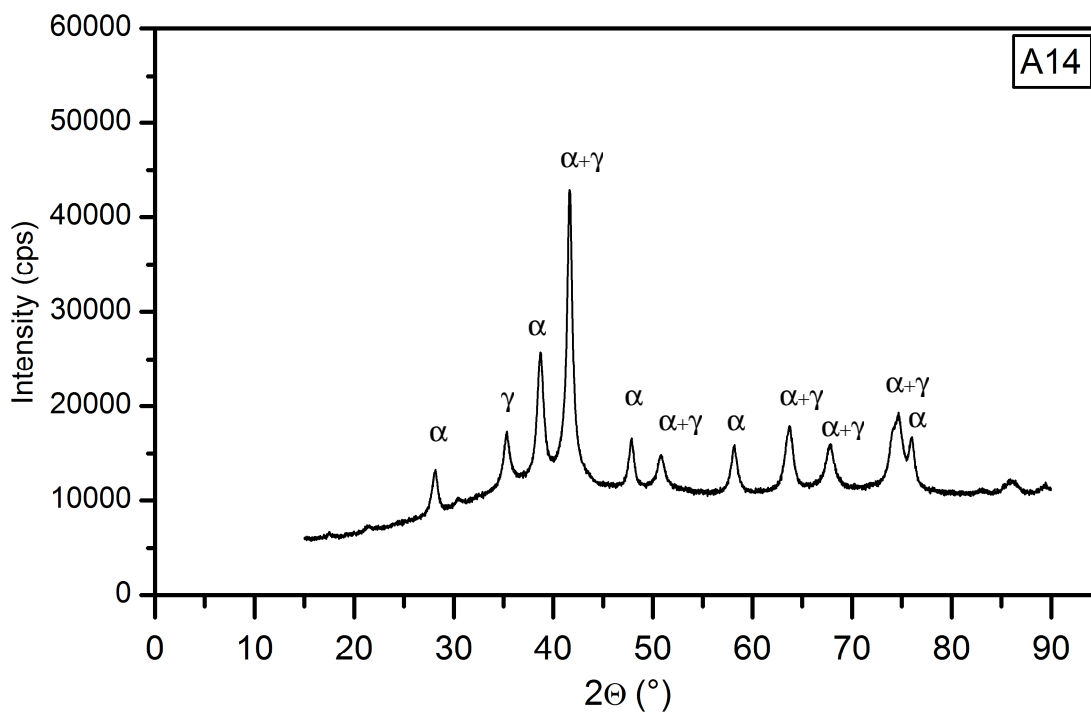
Obr. 27: XRD difrakční záznam vzorku A1 (185 °C,  $\alpha$  – hematit,  $\gamma$  – maghemit).



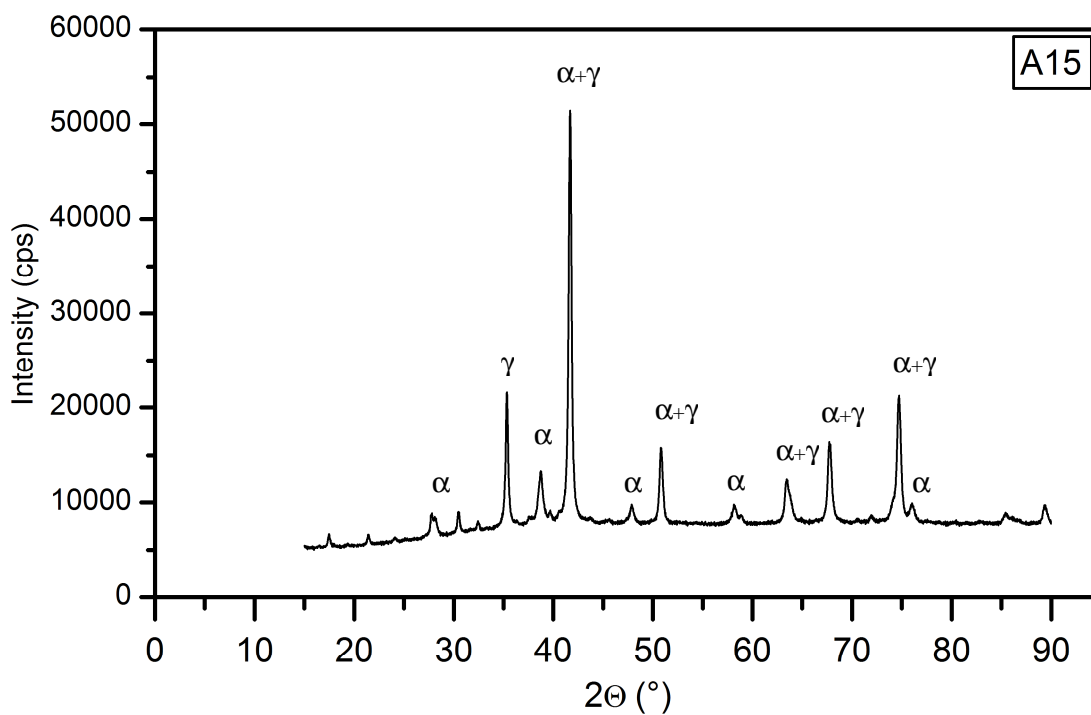
Obr. 28: XRD difrakční záznam vzorku A3 (195 °C).



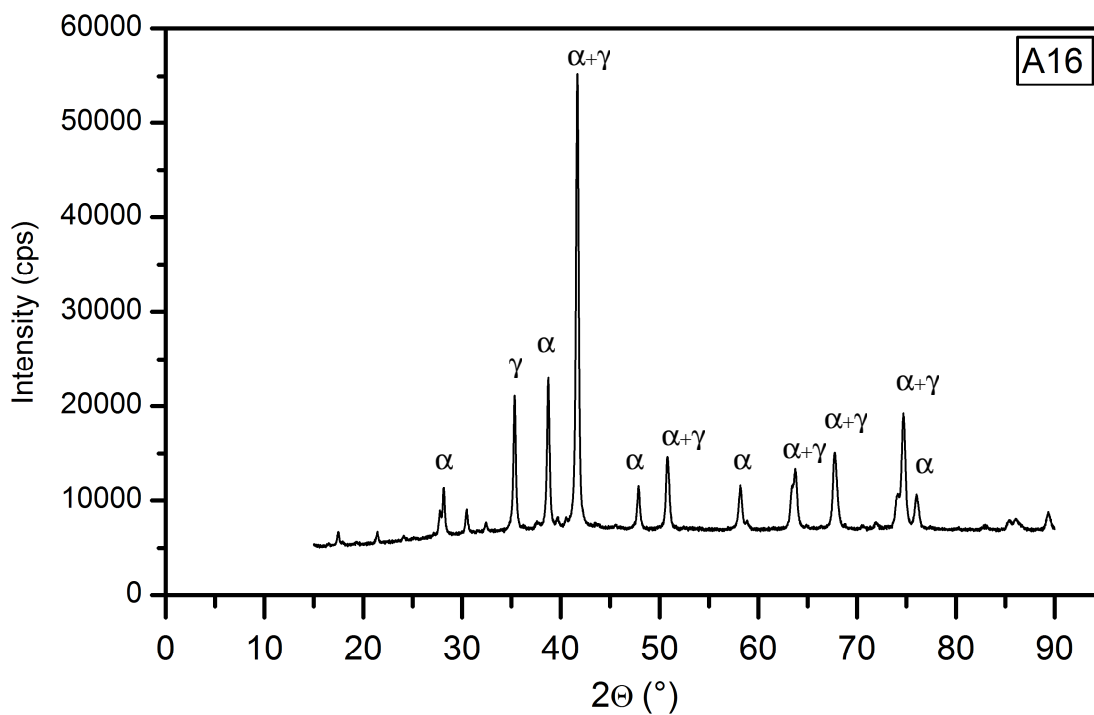
Obr. 29: XRD difrakční záznam vzorku A9 (255 °C). Ve spektru je již dobře pozorovatelná i difrakční linie (220), jež jako jediná náleží pouze maghemitu.



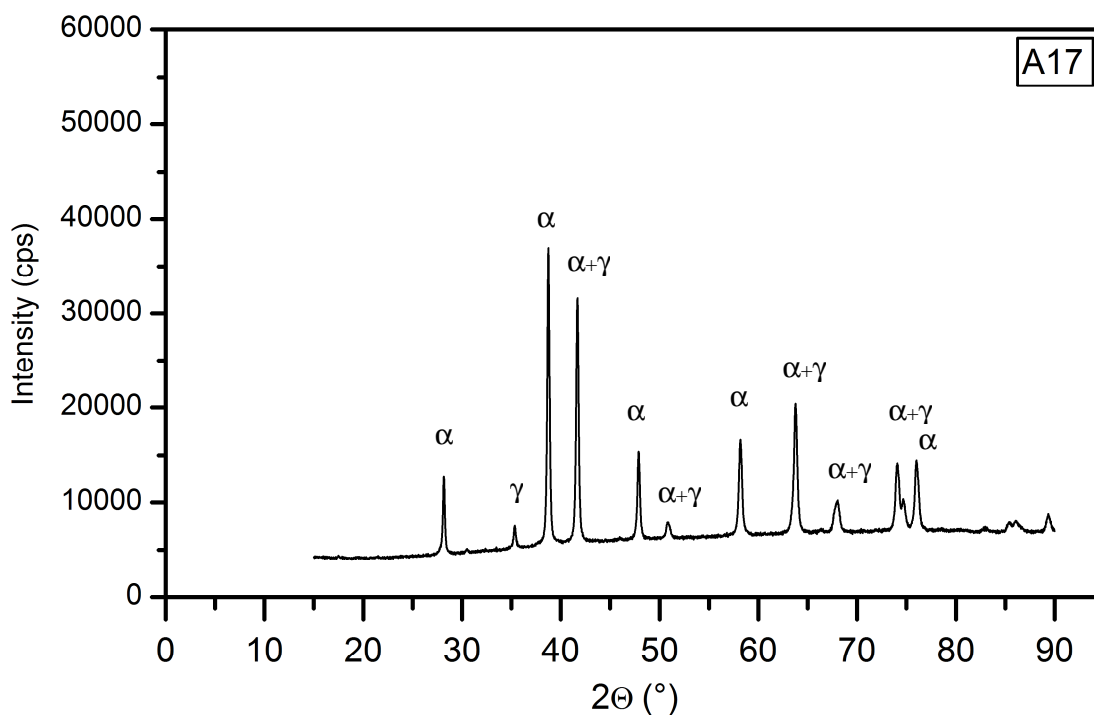
Obr. 30: XRD difrakční záznam vzorku A14 (300 °C).



Obr. 31: Difrakční záznam vzorku A15 (350 °C). Zde dosahuje obsah maghemitu maxima (80 %).



Obr. 32: XRD difrakční záznam vzorku A16 (400 °C). Množství maghemitu pokleslo na 66 %.

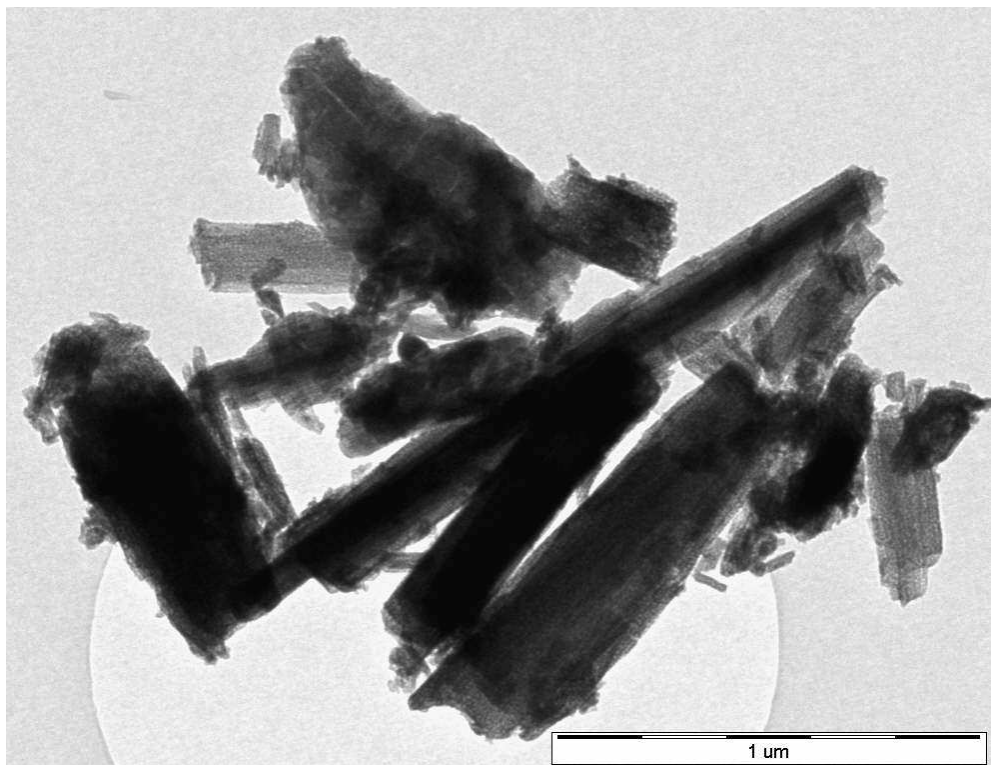


Obr. 33: XRD difrakční záznam vzorku A17 (450 °C). Maghemit tvoří již jen 11 % celkového množství.

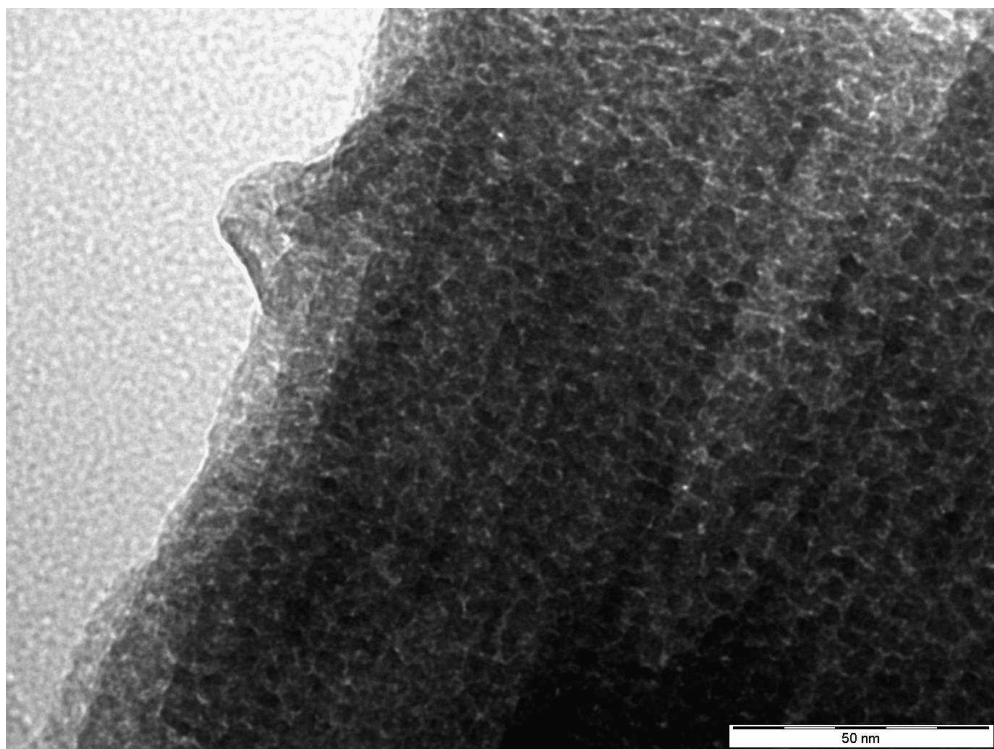
## 7.4 TEM, SEM

Snímky z transmisní elektronové mikroskopie dokladují, že produkty vznikající termicky indukovanou dekompozicí šřavelanu železnatého si zachovávají původní morfologii prekurzoru. Materiál pozorovaný na snímcích při menším zvětšení lze charakterizovat jako nepravidelné šupinaté objekty, které mají často protáhlý, až tyčovitý tvar (obr. 34). Při podrobnějším zkoumání snímků je patrné, že tyto objekty, jejichž rozměry činí řádově stovky nanometrů až jednotky mikrometrů jsou tvořeny soubory drobných krystalků oválného tvaru o průměru několika nanometrů. Velikost nanočástic přímo souvisí s teplotou, při níž termolýza probíhala – v případě vzorku A1 mají krystaly v průměru od tří do šesti nanometrů (obr. 35), což mimo jiné objasňuje pozorovaný superparamagnetický dublet v RT Mössbauerově spektru (viz kapitola 6.2) a vysvětluje i do značné míry amorfni charakter snímku elektronové difrakce (obr. 36).

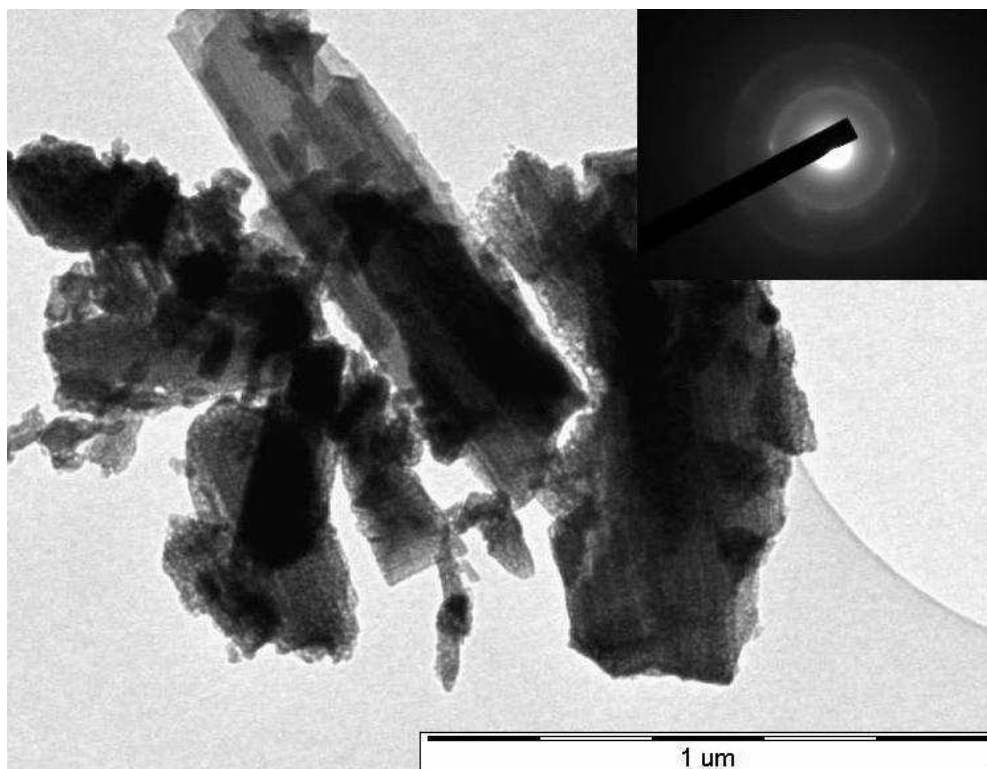




Obr. 34: Snímek TEM zobrazuje tvar a charakter produktu termické dekompozice šŕavelanu ŕeleznatého.

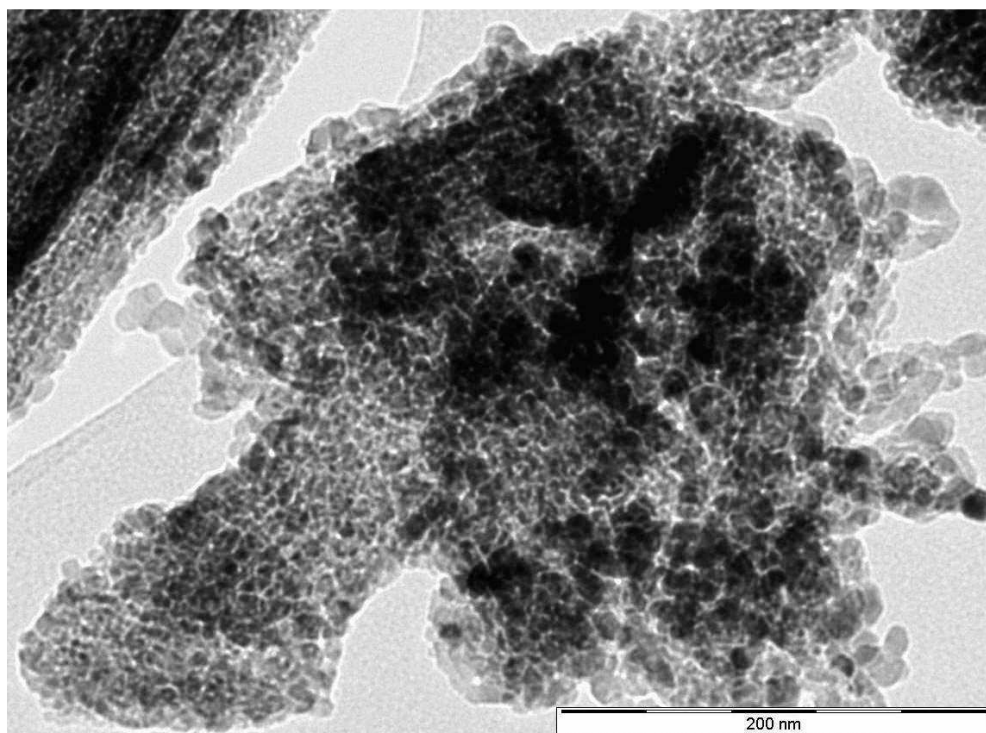


Obr. 35: Při dostatečném zvětšení odhalují snímky TEM, že objekty jsou tvořeny aglomeráty nanokrystalů o rozměru 3 – 6 nm (vzorek A1).

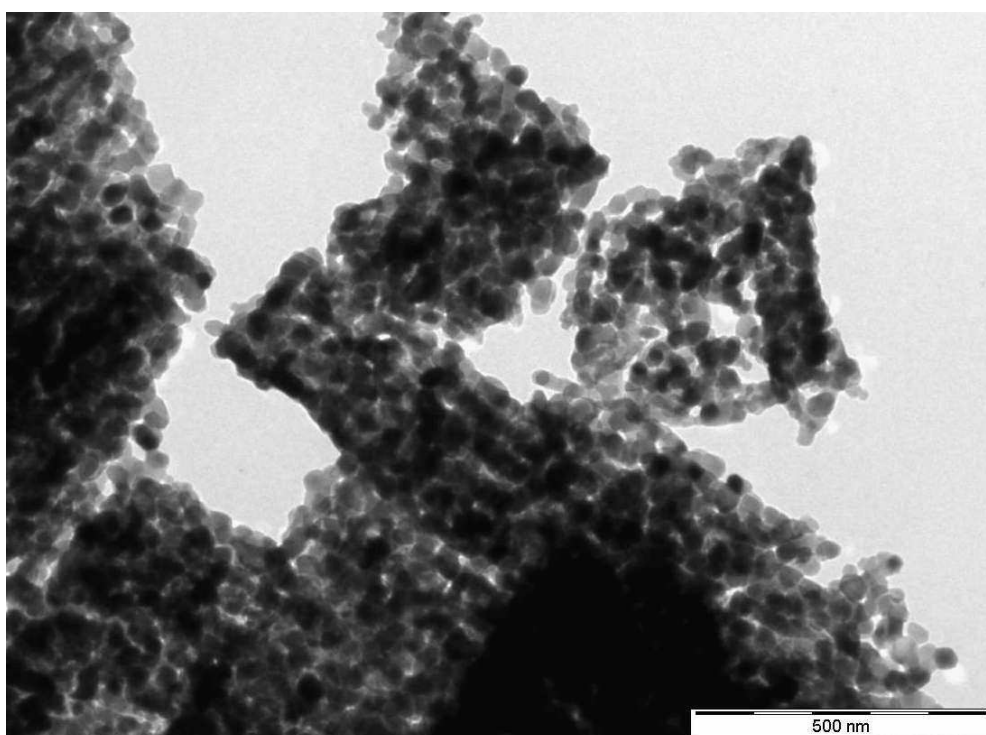


Obr. 36: Snímek elektronové difrakce na vzorku A1 vykazuje vzhledem k velmi malým rozměrům krystalů značně amorfni charakter.

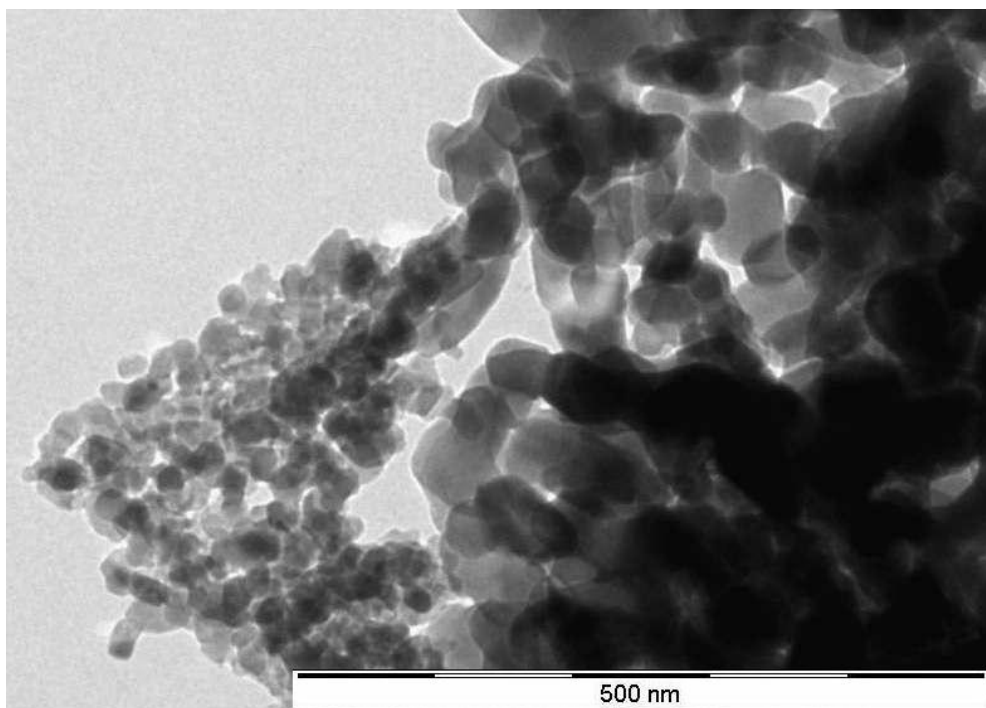
Se stoupající teplotou termické dekompozice dochází k nárůstu velikosti jednotlivých nanokrystalů, takže například v případě vzorku A8 (245 °C) dosahují částice necelých 20 nm (obr. 37), zatímco částice v materiálu označeném A15 (350 °C) mají v průměru okolo 50 nm (obr. 38). Na druhou stranu jsou na snímcích v tomto vzorku často pozorovány i soubory částic daleko menších, jejichž velikost je méně než 20 nm (obr. 39). Ze snímku elektronové difrakce produktu A16 (400 °C) je dobře patrné, že krystalická fáze je již velmi dobře vyvinutá (obr. 40) a následující obrázek téhož vzorku dokladuje další nárůst velikosti krystalů, jež dosahují cca 100 nm (obr. 41). Při dalším zvýšení teploty konverze již nelze na snímcích TEM dobře pozorovat hranice jednotlivých částic, neboť se spolu začínají pravděpodobně vlivem sintrace navzájem spojovat. Tento děj je zřetelně pozorován u vzorku A17 (450 °C, obr. 42) a je dokumentován taktéž snímkem vzorku A18 (500 °C, obr. 43). K posledně jmenovanému materiálu je doložen také snímek elektronové difrakce (obr. 44), který v porovnání s obdobným snímkem vzorku A16 vykazuje ještě vyšší stupeň kvality krystalické fáze.



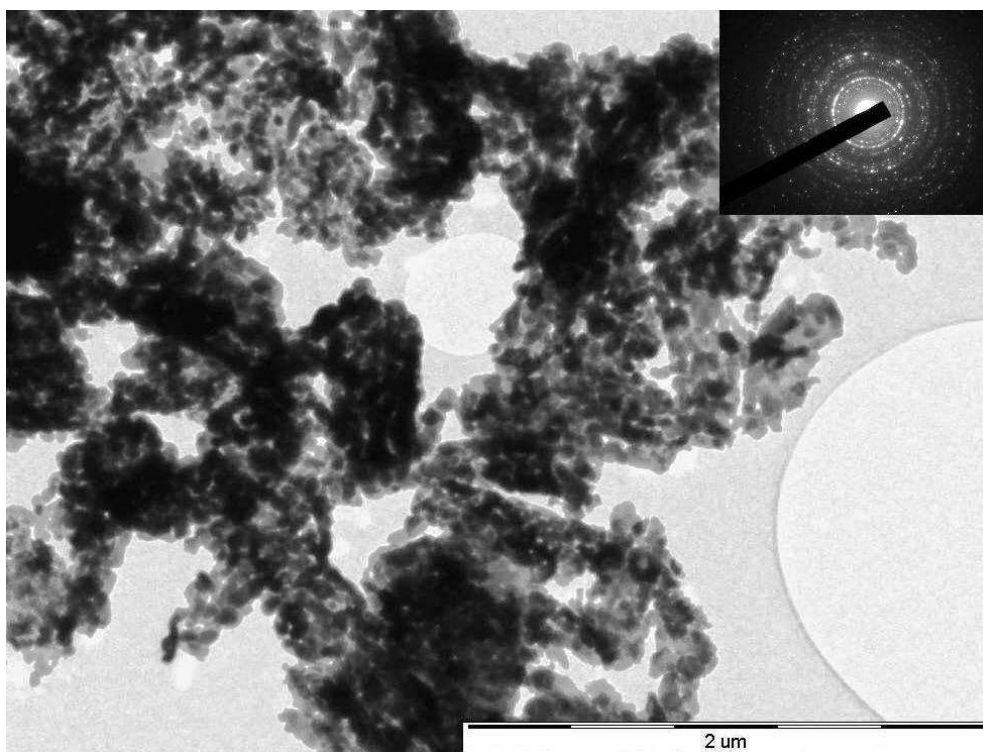
Obr. 37: Snímek TEM vzorku A8 (245 °C). V levé horní části snímku jsou pozorovány částice o velikosti cca 5 nm, vpravo dosahují rozměrů 10 – 15 nm.



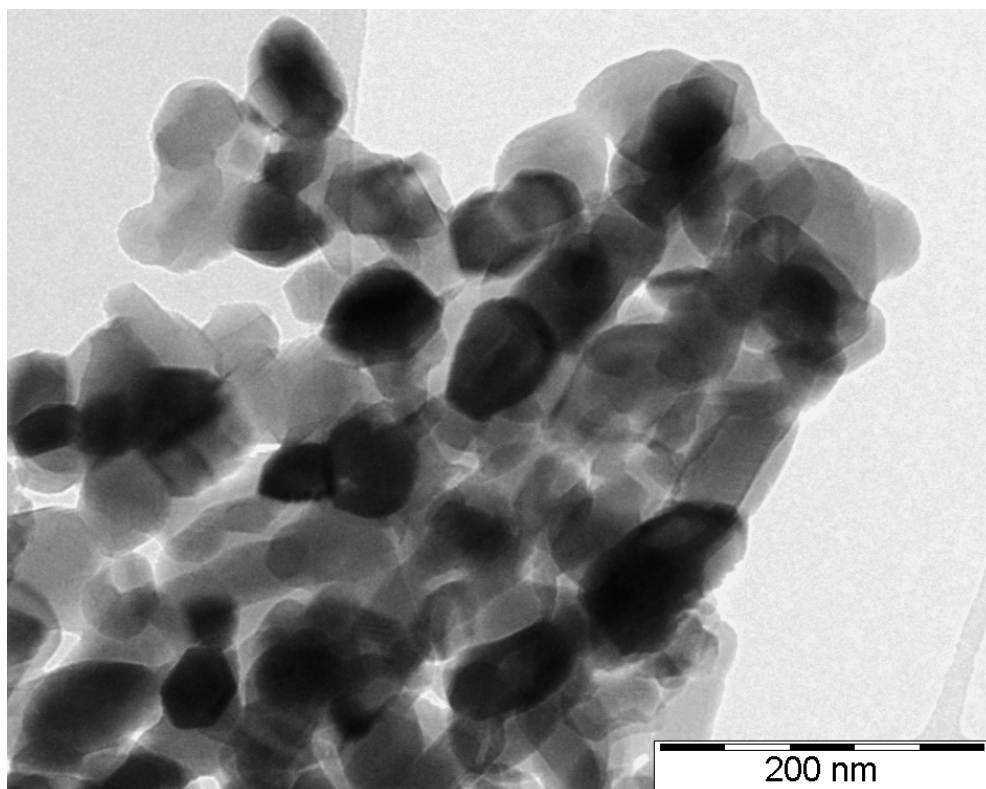
Obr. 38: Snímek vzorku A15 (350 °C) – pozorované částice dosahují rozměrů 30 – 50 nm.



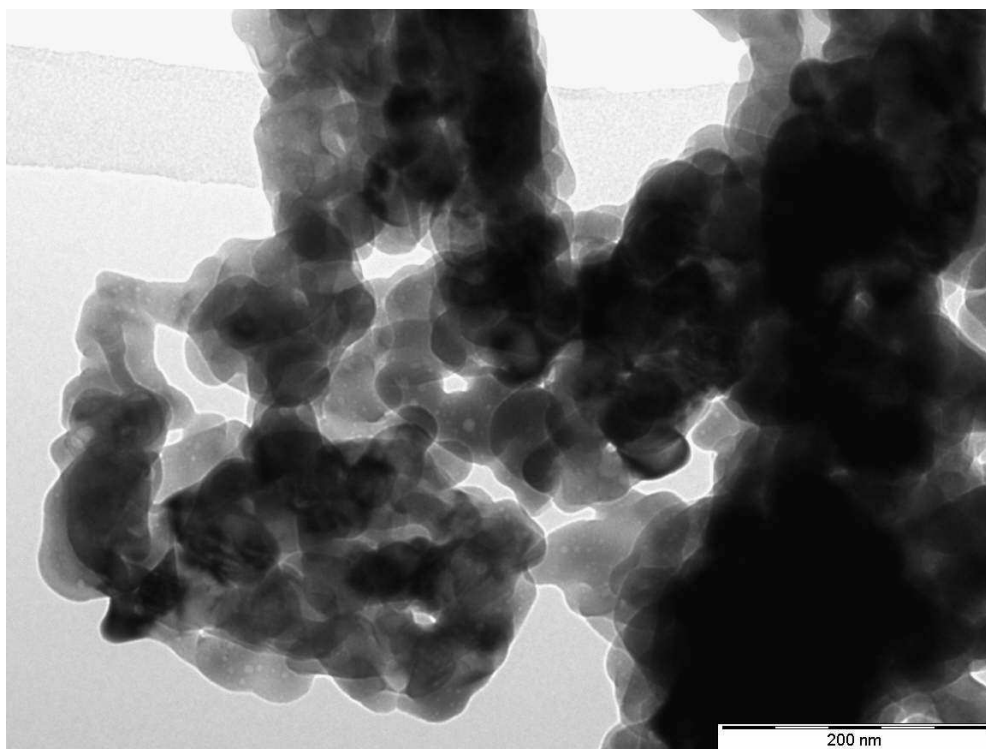
Obr. 39: Další snímek vzorku A15 – zatímco v pravé části obrázku se nacházejí krystaly cca 50 nm velké, vlevo je pozorován aglomerát částic, jejichž velikost je menší než 20 nm.



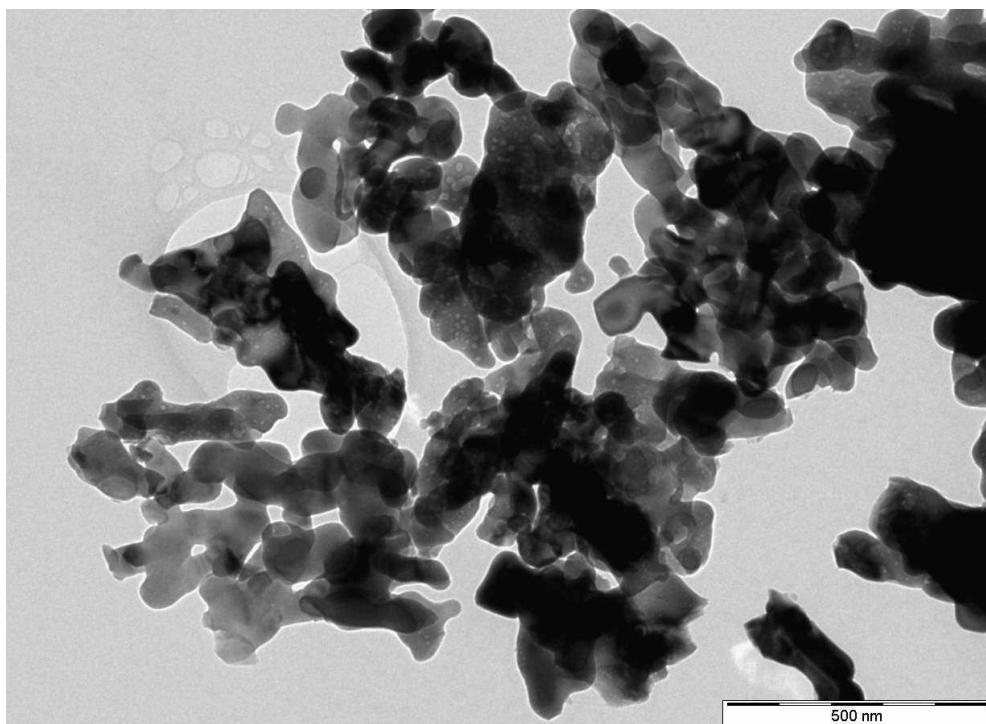
Obr. 40: Snímek elektronové difrakce vzorku A16 (400 °C) odpovídá dobře vyvinuté krystalické fázi.



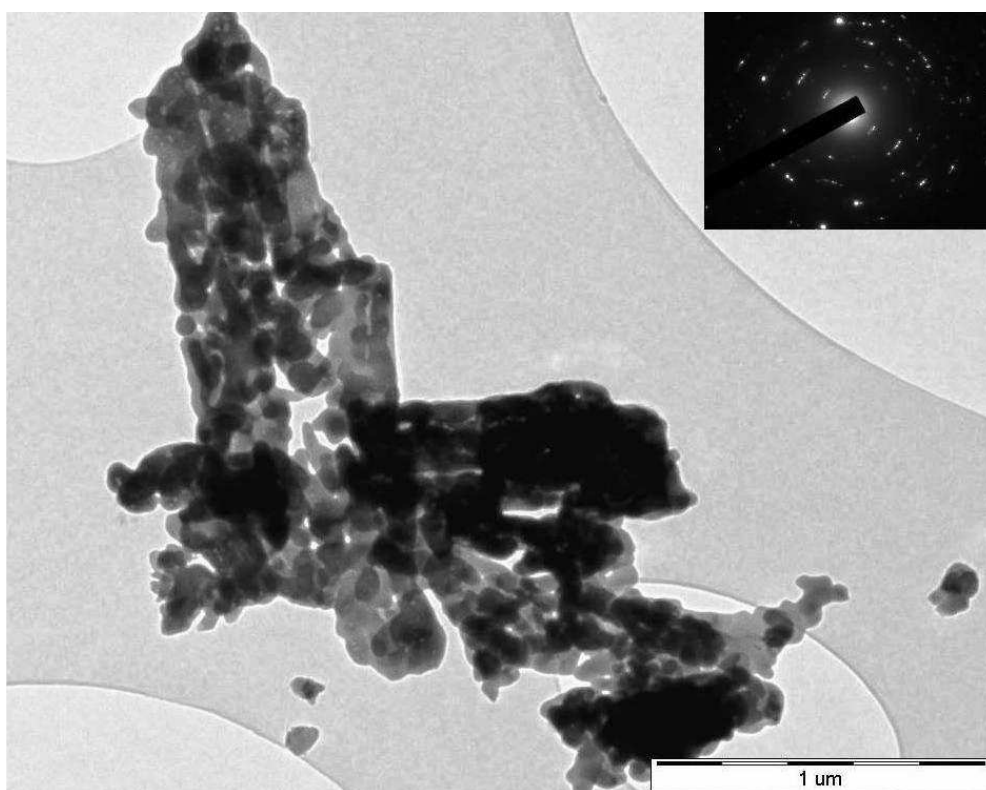
Obr. 41: Snímek TEM vzorku A16 – částice dosahují velikosti 80 – 100 nm.



Obr. 42: Snímek vzorku A17 (450 °C) – dochází ke spékání částic, nelze již rozlišit hranice jednotlivých krystalů.



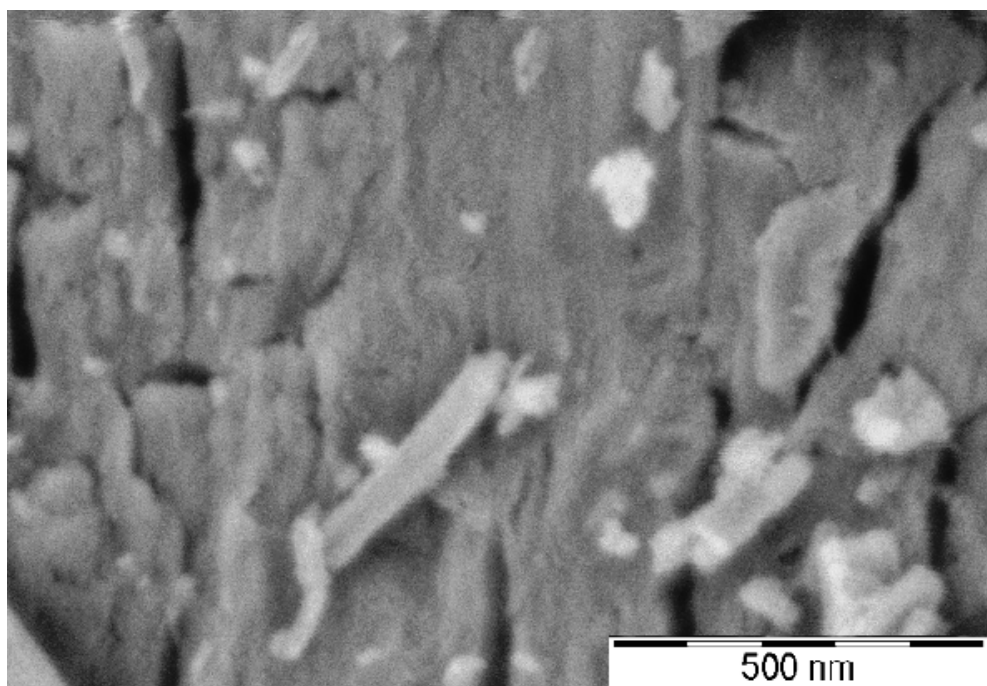
Obr. 43: Obdobně jako u předchozího snímku dochází ve vzorku A18 (500 °C) k sintraci jednotlivých částic.



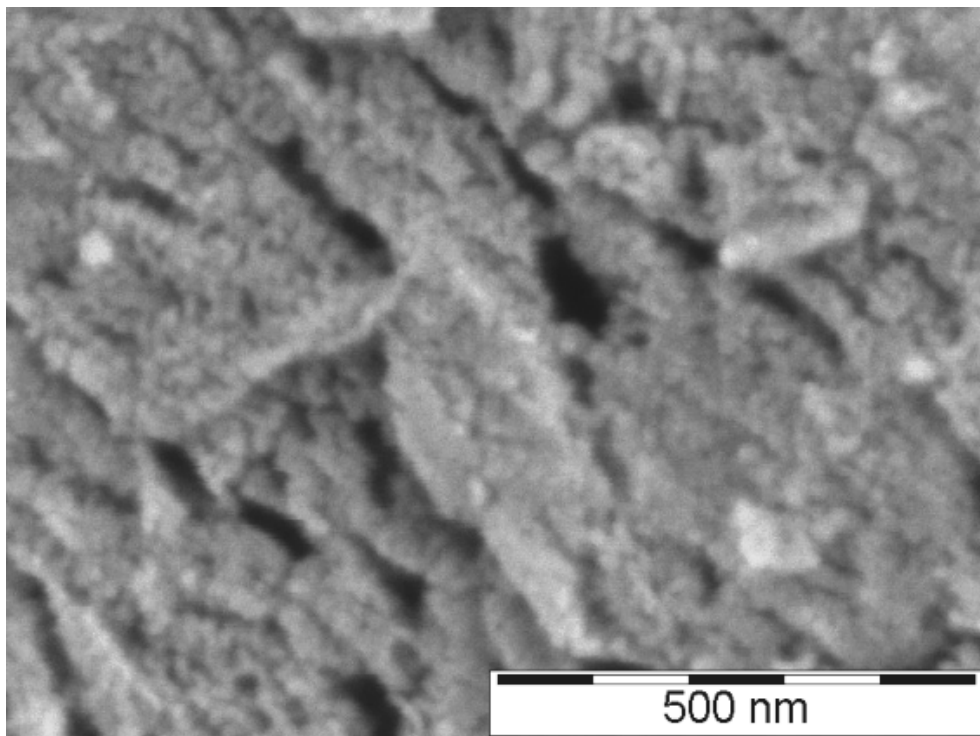
Obr. 44: Snímek elektronové difrakce na vzorku A18.

Snímky pořízené technikou rastrovací elektronové mikroskopie umožňují plastičtější pohled na povrchovou morfologii pozorovaných materiálů. Následující tři snímky dokumentují změny v povrchové textuře vzorků připravovaných při různých teplotách. Zatímco na povrchu vzorku A9 (255 °C, obr. 45) nelze při aplikovaném zvětšení jasně rozlišit jednotlivé částice, u vzorku A15 (350 °C, obr. 46) jsou částice na povrchu již dobře zřetelné. Ještě významnější změny ve velikosti částic a narůstající porozitu, resp. velikost mezičásticových prostor ve vzorku A16 (400 °C) zobrazuje poslední z těchto tří snímků – obr. 47.

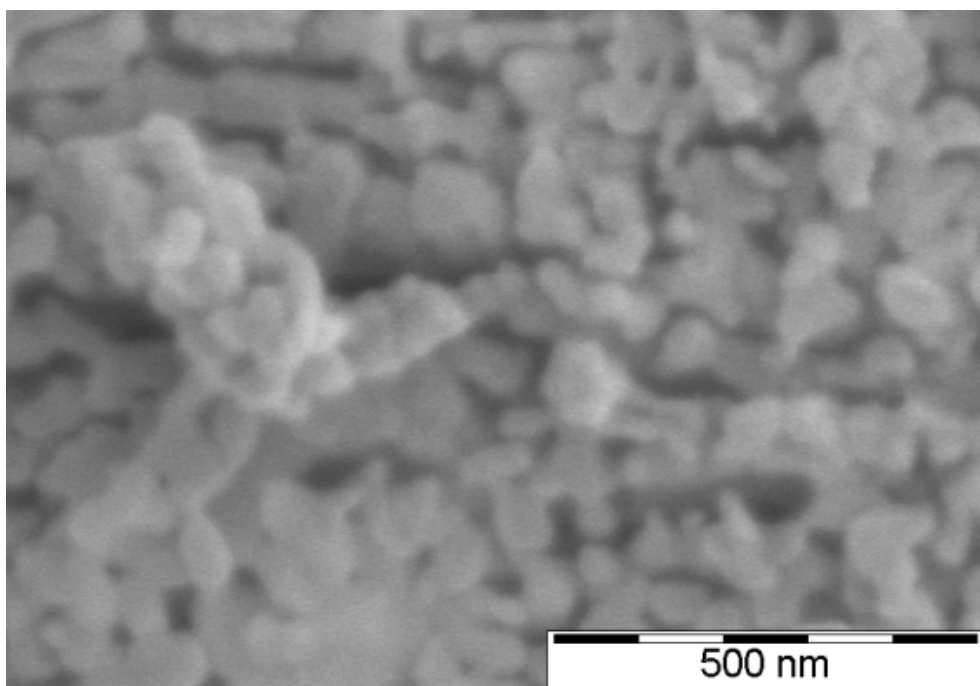
Rozdíly ve velikostech mezičásticových prostor vzorku A1 a A16 jsou zřejmé i z grafu (obr. 48), který znázorňuje distribuci velikostí zmiňovaných objemů pomocí adsorpčních/desorpčních izoterem (metoda BJH), jež byly získány při měření plochy povrchu vzorků. Z polohy maxim obou distribuční křivek je zřejmé, že vzorek A1 lze charakterizovat „póry“ o velikosti cca 3 nm, zatímco stejné maximum vzorku A16 je výrazně potlačeno. Větší objem mezičásticových prostor vzorku A16 je dokumentován také dalším maximem pro rozměr cca 30 nm.



Obr. 45: SEM snímek vzorku A9 (255 °C). Na obrázku ještě nelze dobře rozlišit samostatné částice.

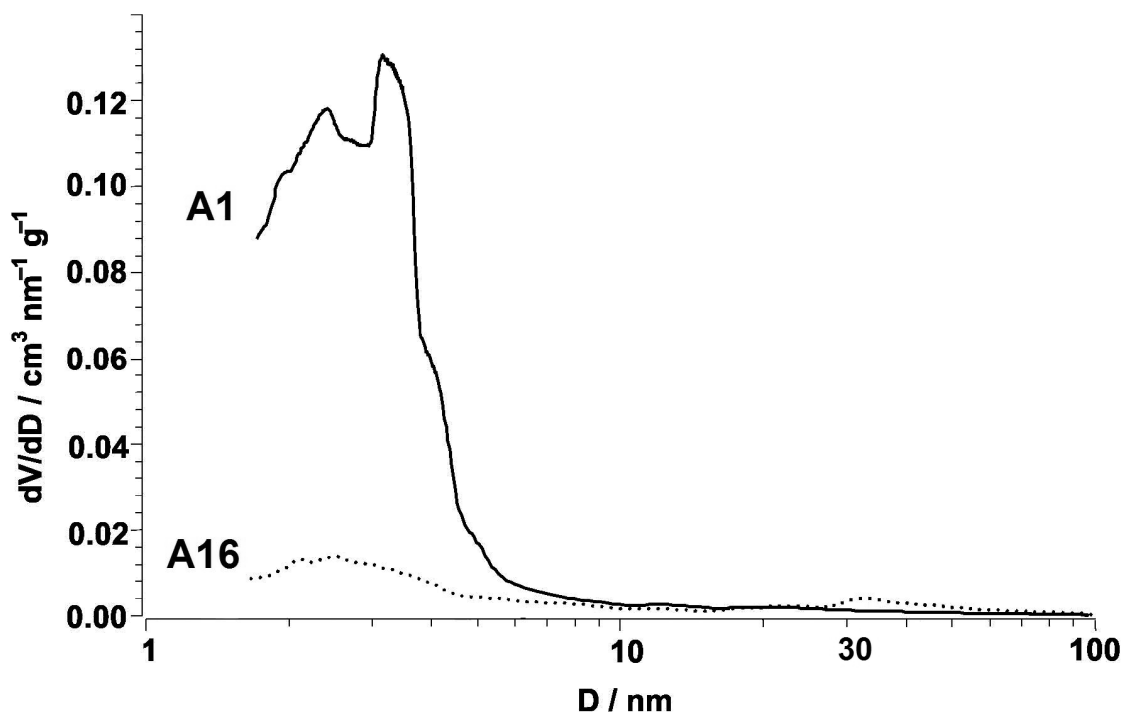


Obr. 46: SEM snímek vzorku A15 (350 °C). Na rozdíl od předchozího obrázku je na povrchu materiálu možno pozorovat vzniklé částice.



Obr. 47: SEM snímek vzorku A16 (400 °C). Tento obrázek dokumentuje razantní nárůst velikosti částic a porozity materiálu.

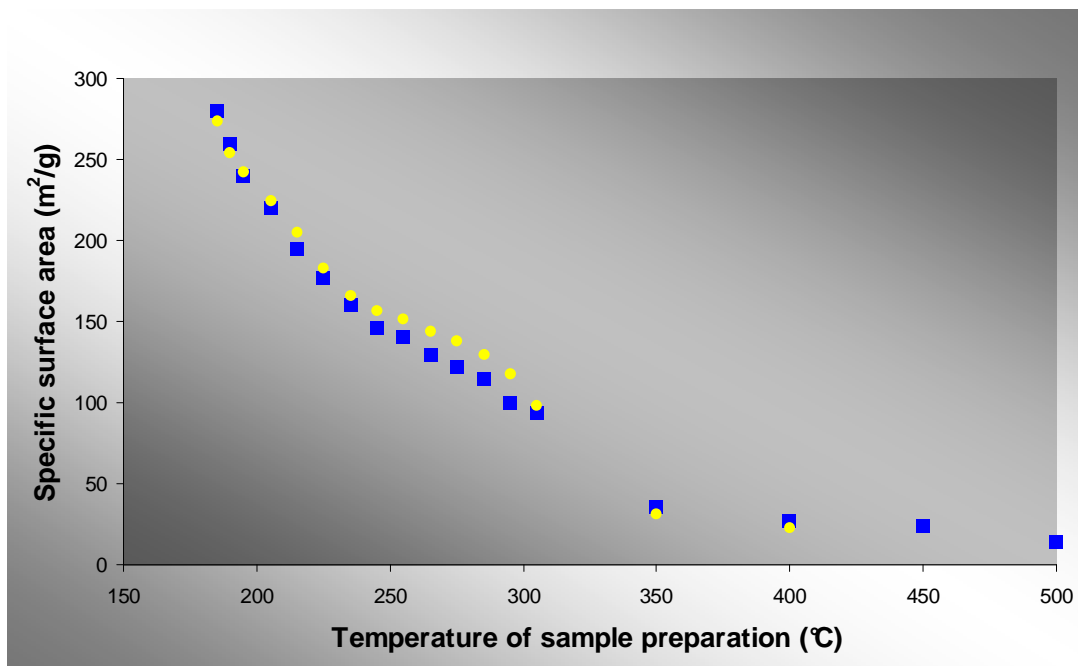




Obr. 48: BJH distribuce mezičásticových prostor vzorku A1 a A16.

## 7.5 *Specifická plocha povrchu*

V průběhu studia dějů, jimiž se zabývá tato disertační práce byly připraveny a studovány dvě řady vzorků připravených v rozmezí teplot 185 °C – 400 °C a jedna série v teplotním rozsahu 185 °C – 500 °C. Na obr. 49 je graficky znázorněna závislost specifické plochy povrchu dvou řad vzorků na teplotě přípravy, ze které jasně vyplývá, že plochy povrchu dosahují při zachování stejných podmínek dekompozice podobných hodnot. Uvedená závislost zároveň zřetelně odráží skutečnost diskutovanou v předchozí kapitole, totiž, že se vzrůstající teplotou přípravy vzorků dochází k nárůstu velikosti krystalů a tudíž k poklesu plochy povrchu produktů. Kromě zmiňovaných tří řad bylo samostatně připraveno a studováno dalších 5 vzorků, připravených při teplotě 185 °C, přičemž specifické plochy povrchu takto připravených materiálů se pohybovaly mezi hodnotami 260 – 298 m<sup>2</sup>/g.



Obr. 49: Závislost plochy povrchu vzorků na teplotě přípravy.

## 7.6 Katalytická aktivita vzorků při rozkladu peroxidu vodíku

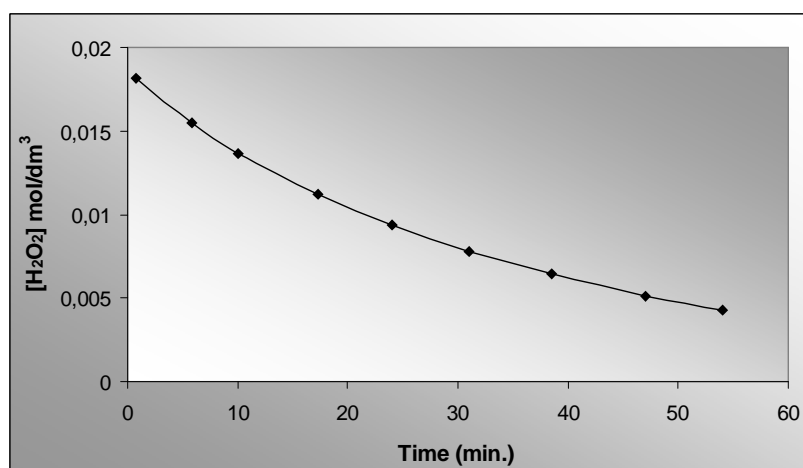
Všechny vzorky připravené termickou dekompozicí štávelanu železnatého byly podrobeny zkoumání jejich katalytické aktivity při rozkladu peroxidu vodíku. Za daných experimentálních podmínek, kdy byla koncentrace katalyzátoru – oxidu železitého v průběhu katalytického děje konstantní, byla rychlost chemická reakce přímo úměrná koncentraci  $\text{H}_2\text{O}_2$  a tedy prvního řádu. Uvedená skutečnost je popsána rovnicí (36):

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{poz}} [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (36)$$

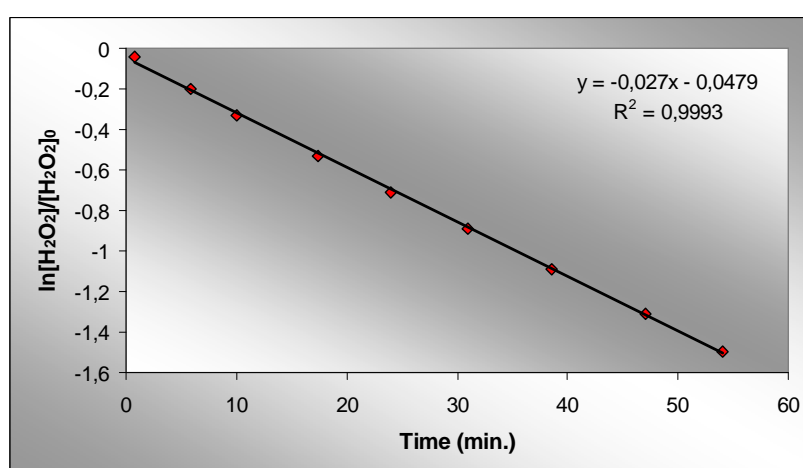
Hodnota rychlostní konstanty byla získána ze směrnice závislosti logaritmu relativní koncentrace  $\text{H}_2\text{O}_2$  na čase (rovnice 37):

$$\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = -k_{\text{poz}} t \quad (37)$$

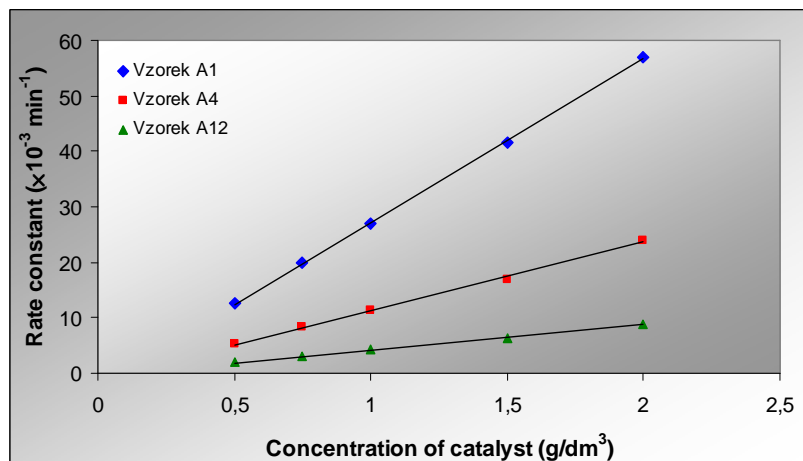
V těchto rovnicích  $k_{poz}$  představuje pozorovanou rychlostní konstantu,  $[H_2O_2]$  je okamžitá a  $[H_2O_2]_0$  počáteční koncentrace peroxidu vodíku. Na obr. 50 je znázorněn typický průběh změny koncentrace peroxidu vodíku v čase a obr. 51 představuje stejnou závislost převedenou do logaritmického měřítka dle rovnice (37). Sledována byla také změna hodnoty rychlostní konstanty s koncentrací katalyzátoru a z experimentálních měření vyplynulo, že tato závislost je lineární (obr. 52). Výjimkou byly případy vzorků s malou plochou povrchu, kde při nižších koncentracích katalyzátoru probíhala zpočátku reakce dle nultého řádu a až po dostatečném snížení koncentrace  $H_2O_2$  přecházela na reakci prvního řádu.



Obr. 50: Změna koncentrace peroxidu vodíku při katalytickém rozkladu. Jako katalyzátor byl v tomto případě použit vzorek A1 (285 m<sup>2</sup>/g).

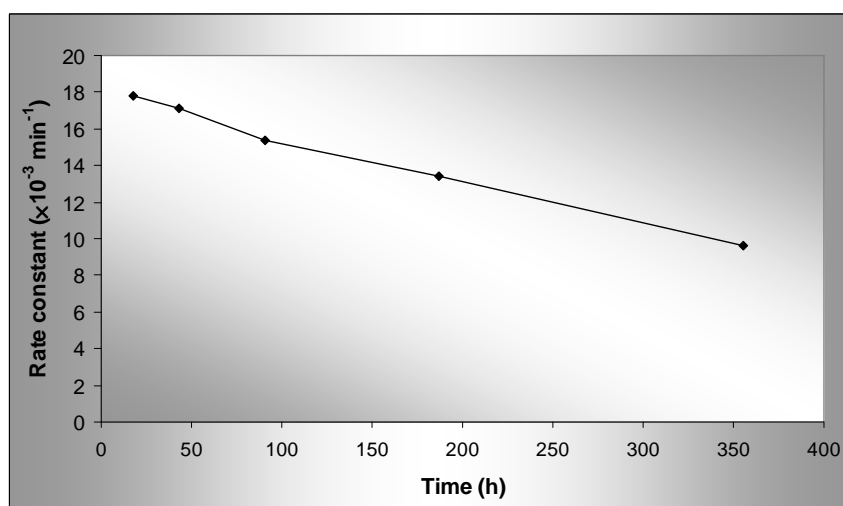


Obr. 51: Změny koncentrace  $H_2O_2$  jsou převedeny do závislosti dle rovnice (37) a ze směrnice je získána rychlostní konstanta.



Obr. 52: Závislost rychlostní konstanty na koncentraci katalyzátoru je lineární.

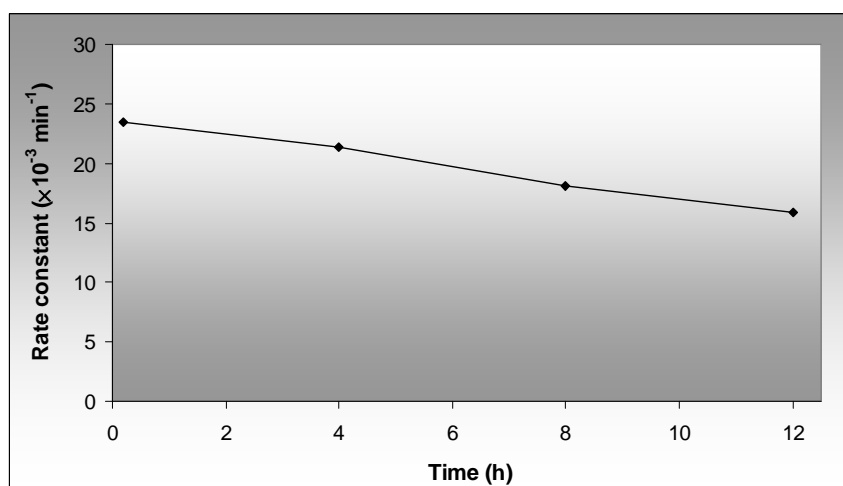
Při měření rychlosti dekompozice peroxidu vodíku katalyzované připravenými vzorky bylo dále zjištěno, že aktivita katalyzátorů se s časem významně snižuje. Tento fakt je dokumentován experimentem, jenž byl proveden se vzorkem, připraveným při teplotě 190 °C. Vzorek byl rozdělen na pět částí, přičemž každá část byla použita jako katalyzátor rozkladu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ovšem v různé době, jež uplynula od jeho přípravy. První měření katalytické aktivity bylo provedeno 18 hodin po přípravě vzorku, poslední pak po čtrnácti dnech, přičemž rychlostní konstanta za tuto dobu poklesla přibližně na polovinu své původní hodnoty (obr. 53). Mezi jednotlivými experimenty byly zbývající vzorky katalyzátoru uchovávány v uzavřené plastové zkumavce na vzduchu.



Obr. 53: V grafu je zachycen pokles katalytické aktivity vzorku, resp. závislost rychlostní konstanty na době, jež uplynula mezi přípravou vzorku a jeho použitím při katalytické dekompozici peroxidu vodíku.

Další experimenty byly provedeny jiným způsobem – vzorek byl rozdělen na dva díly, z nichž jeden byl opět použit jako katalyzátor, zatímco druhý díl byl po stejnou dobu jako bylo prováděno měření katalytické aktivity (cca 90 min.) dispergován ve vodě, ovšem bez přídavku peroxidu vodíku. Po ukončení měření byly oba díly přemístěny do odpařovacích misek a následně byly při pokojové teplotě vysušeny. Po čtrnácti dnech byly obě části předány ke změření plochy povrchu a následně použity při měření rychlosti rozkladu  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Zatímco plocha povrchu se u obou dílů změnila jen nepatrně (v prvním případě se snížila o 1 %, v druhém o 2,5 %), hodnota rychlostní konstanty poklesla o 60 %, přičemž nebyl zjištěn rozdíl mezi katalytickou aktivitou vzorku již jednou použitého a aktivitou vzorku, jenž byl pouze dispergován ve vodě.

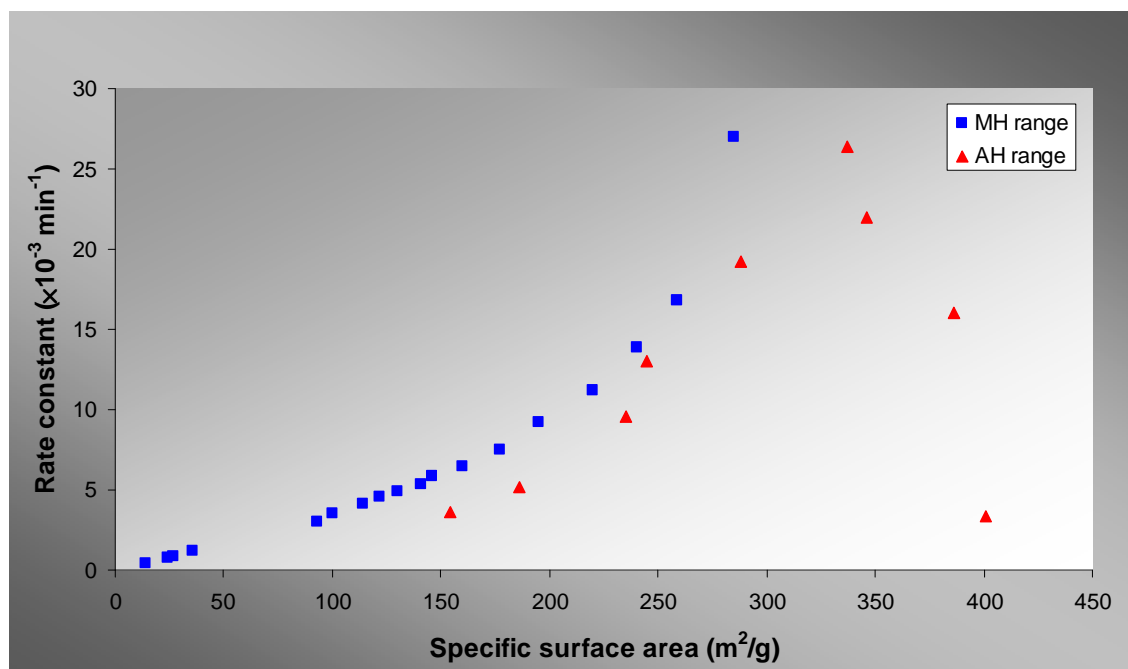
Na vlivy způsobující snižování katalytické aktivity byl zaměřen i následující experiment – vzorek oxidu železitého byl rozdělen na čtyři části, které byly ve stejný čas dispergovány ve vodě. Do prvního z těchto čtyř vzorků byl po deseti minutách přidán peroxid vodíku a následně byla změřena rychlost jeho rozkladu. Podobný postup byl aplikován i u zbývajících tří vzorků, s tím, že nástřik peroxidu a začátek měření proběhl po čtyřech, osmi a dvanácti hodinách. Na obr. 54 je uvedena závislost zjištěných rychlostních konstant na době setrvání katalyzátoru ve vodě před nástřikem peroxidu a započítáním kinetického měření.



Obr. 54: Závislost rychlostní konstanty na době setrvání katalyzátoru ve vodě před nástřikem peroxidu vodíku. Po dvanácti hodinách poklesla rychlostní konstanta o 30 %.

Z výše uvedených výsledků lze usuzovat, že funkčnost katalyzátoru nesnižují povrchové reakce, při nichž dochází k rozkladu  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ale pravděpodobněji postupná hydratace, resp. hydroxylace povrchu, způsobená buďto přímým kontaktem s vodou, popřípadě se vzdušnou vlhkostí. Pro přesnější posouzení vlivů, jež způsobují snižování katalytické aktivity je však potřeba provést další experimenty.

Další kinetická měření byla prováděna s cílem prověřit závislost rychlostní konstanty na ploše povrchu. Dle očekávání, s klesající plochou povrchu katalyzátorů klesaly i hodnoty rychlostních konstant, přičemž vlastní měření bylo u všech vzorků prováděno asi 18 hodin po jejich přípravě. Zmiňovaná závislost  $k_{poz}$  na ploše povrchu vzorků A1 – A18 je graficky znázorněna na obr. 55. Pro srovnání obsahuje graf také rychlostní konstanty z předchozí studie, jejíž výsledky byly publikovány v r. 2007 [53]. Tato práce se zabývala vlivem krystalinity katalyzátoru (oxidu železitého) na rychlost dekompozice peroxidu vodíku a je zde prezentována skutečnost, že amorfni oxid železitý s velkou plochou povrchu ( $401 \text{ m}^2/\text{g}$ ) je jako katalyzátor rozkladu  $\text{H}_2\text{O}_2$  daleko méně účinný v porovnání se vzorkem, jehož plocha povrchu je sice menší ( $337 \text{ m}^2/\text{g}$ ), avšak obsahuje kromě amorfni fáze i fázi krystalickou – hematit.

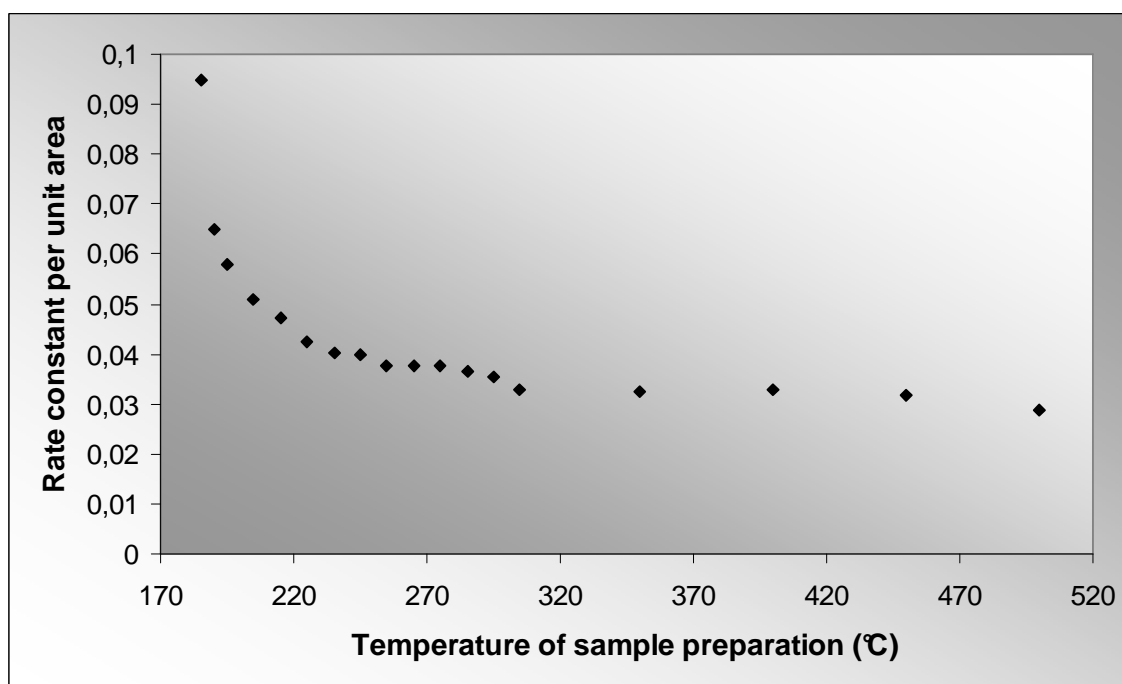


Obr. 55: Závislost rychlostní konstanty na ploše povrchu katalyzátoru. Na rozdíl od řady MH vykazuje řada AH nemonotónní charakter s maximem při  $337 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Vzorky studované ve zmiňované publikaci byly připraveny izotermickou dekompozicí šřavelanu železnatého po různě dlouhý čas (6 – 100 hodin), při teplotě 175 °C, přičemž s prodlužující se dobou kalcinace plocha povrchu vzorků postupně klesala a zároveň byl pozorován nárůst obsahu hematitu na úkor amorfnní fáze. V grafu na obr. 55 je tato řada označena jako AH (amorfnní fáze – hematit), zatímco řada rychlostnních konstant vztahujících se ke vzorkům A1 – A18 je označena jako MH (maghemit – hematit).

Protože s klesající plochou povrchu narůstá ve vzorcích řady AH obsah krystalické fáze, která je katalyticky výrazně aktivnější v porovnání s fází amorfnní, vykazují rychlostnní konstanty nemonotónnní závislost na ploše povrchu. Takovouto nemonotónnnost však nevykazuje řada MH, neboť ani vzorek A1 připravený při nejnižší teplotě (185 °C) neobsahuje amorfnní Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zmiňovaný vzorek A1 má plochu povrchu 285 m<sup>2</sup>/g a projevil vůbec nejvyšší katalytickou aktivitu ( $k_{poz} = 27 \times 10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Hodnoty rychlostnních konstant dalších katalyzátorů z řady MH se postupně zmenšují, sledující v příslušných vzorcích pokles v ploše povrchu. Při porovnání obou řad na obr. 55 zjišťujeme další zajímavou informaci – neaktivnějšímu katalyzátoru z řady MH (A1) náleží plocha povrchu výrazně menší (285 m<sup>2</sup>/g) než nejúčinnějšímu vzorku z řady AH (337 m<sup>2</sup>/g). Tato skutečnost je nepochybně důsledkem absence amorfnní fáze ve vzorku A1, což jinak řečeno představuje vyšší kvalitu (krystalinitu) tohoto produktu. Zároveň rychlostnní konstanta náležející katalyzátoru A1 dosahuje vůbec nejvyšší hodnoty, porovnáme-li ji s údaji dostupnými v literatuře – jinými slovy, doposud nebyla publikována práce, ve které by byla prezentována rychlostnní konstanta náležející procesu rozkladu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kdy byla jako katalyzátor použita některá z forem oxidu železitého a která by měla tak vysokou hodnotu. Dále, vezmeme-li v úvahu rozdílný obsah maghemitu a hematitu ve vzorcích připravených při odlišných teplotách (viz obr. 26), pozorovaná monotónnní závislost rychlostnních konstant v řadě MH dokladuje, že krystalová struktura oxidu železitého ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vs.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) neovlivňuje jeho katalytickou aktivitu. Pro tento účel byl vytvořen další graf, který představuje závislost normované rychlostnní konstanty na teplotě přípravy (normovaná konstanta je vztažena na jednotku plochy příslušného katalyzátoru, viz obr. 56). Z vyobrazené závislosti je zřejmé, že s nárůstem teploty přípravy prudce klesá katalytická aktivita vzorků, přičemž normované rychlostnní konstanty produktů připravených v intervalu teplot 220 – 500 °C

již dosahují přibližně stejných hodnot, evidentně nezávislých na fázovém složení. Za předpokladu, že katalyticky aktivní jsou především různé poruchy na povrchu krystalů (viz kapitola 3.1) lze vyslovit domněnku, že nižší teplota přípravy vzorků umožňuje existenci významně většího množství takovýchto povrchových defektů, jež jsou za katalytickou aktivitu odpovědné a jejichž výskyt může souviset i s extrémně malými rozměry nanokrystalů (jednotky nanometrů) v nejučinnějších vzorcích.



Obr. 56: Závislost normované rychlostní konstanty (vztažené na jednotku plochy příslušného katalyzátoru) na teplotě přípravy vzorku.



## 8 ZÁVĚR

Po šestihodinové kalcinaci  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na vzduchu, při teplotách 185 – 500 °C je konečným produktem dekompozice směs hematitu a maghemitu, v různých vzájemných poměrech (obr. 26). Výjimku představuje pouze vzorek A18 (500 °C), který je tvořen výhradně  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Identifikace fázového složení výsledných materiálů byla provedena pomocí Mössbauerovy spektroskopie a rentgenové práškové difrakce.

Ze získaných experimentálních dat je zřejmé, že obsah maghemitu a hematitu ve vzorcích úzce souvisí s teplotou přípravy, resp. s časem nástupu exoefektu (viz obr. 11). S ohledem na závěry, publikované v loňském roce autory Heřmánkem a Zbořilem [54] lze předpokládat, že od prvních minut kalcinace vzniká v horních vrstvách prekursoru (šřavelanu železnatého) amorfni oxid železitý a hematit, neboť tato místa jsou dostatečně přístupná kyslíku. V průběhu exoefektu pak dochází k rychlé dekompozici zbylého šřavelanu ve spodních vrstvách vzorku, přičemž v důsledku omezeného množství kyslíku zde přednostně vzniká maghemit. Zkracování intervalu mezi začátkem kalcinace a nástupem exoefektu tedy výrazně ovlivňuje množství vznikajícího  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – čím dříve exoefekt nastane, tím větší množství prekursoru se transformuje v maghemit. Největší množství  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (84 %) tudíž obsahuje vzorek A15 (350 °C), při jehož přípravě nastává exoefekt již po pěti minutách. U vzorků A16 – A18 sice dochází k jeho vzniku ještě dříve, nicméně vysoké teploty (400, 450 a 500 °C) působí ve prospěch rychlé strukturální změny maghemitu na hematit. Navíc, ve prospěch hematitu působí i další faktor – vzorky připravené při teplotě 400 °C a vyšší jsou kvůli nárůstu velikosti částic a jejich sintraci daleko poréznější v porovnání se vzorky připravovanými při teplotách nižších (viz obr. 45 – 48). Tímto je umožněn přístup kyslíku i do hlubších vrstev materiálu, což v konečném důsledku způsobuje v těchto vzorcích pokles obsahu maghemitu.

Z experimentů zaměřených na katalytickou aktivitu při rozkladu peroxidu vodíku vyplývá, že s časem, který uběhne mezi přípravou a použitím vzorku klesá účinnost katalyzátorů. Katalytická aktivita se snižuje daleko rychleji, je-li produkt uchováván ve vodě, nicméně i při skladování vzorků na vzduchu je pokles po několika dnech významný – po dvou týdnech klesá aktivita přibližně o polovinu.

Měření rychlosti dekompozice  $\text{H}_2\text{O}_2$  s využitím jednotlivých vzorků z řady MH prokazuje závislost rychlostní konstanty na ploše povrchu katalyzátorů. Nejvyšší rychlostní konstanta byla naměřena při použití vzorku A1 a zároveň tento produkt vykazuje nejvyšší katalytickou aktivitu při srovnání s ostatními katalyzátory prezentovanými v literatuře, které jsou tvořeny různými formami oxidu železitého. Kinetická měření dále potvrzují, že krystalický materiál je i přes výrazně menší plochu povrchu katalyticky aktivnější než materiál amorfní. Na druhou stranu se však v rychlosti rozkladu  $\text{H}_2\text{O}_2$  velmi zřetelně projevuje vliv teploty přípravy katalyzátoru – normovaná rychlostní konstanta vzorku A1 ( $185\text{ }^\circ\text{C}$ ) má výrazně větší hodnotu než konstanty vzorků, jejichž transformace proběhla při teplotách vyšších. Z prudkého poklesu a následného ustálení hodnoty zmiňované konstanty tak lze usuzovat, že při kalcinaci prováděné v intervalu teplot  $185 - 220\text{ }^\circ\text{C}$  dochází k dramatickým změnám ve struktuře povrchu nanokrystalů, které zásadním způsobem ovlivňují katalytický rozklad  $\text{H}_2\text{O}_2$ , přičemž další zvyšování teploty přípravy již na kvalitu povrchu nemá žádný výrazný vliv. Zároveň je zřejmé, že rychlost studovaného katalytického děje není za daných podmínek ovlivněna přítomností a množstvím jedné, či druhé modifikace ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), neboť přesto, že se u vzorků připravených v rozmezí teplot  $220 - 500\text{ }^\circ\text{C}$  významně mění vzájemný poměr obou krystalických fází, na hodnotě normované rychlostní konstanty se odlišné fázové složení v tomto teplotním úseku projevuje jen minimálně.

## 9 SUMMARY

Thermally induced decomposition of solid, iron containing precursors is a quite simple and cost-effective preparation method yielding nanoscopic ferric oxides in various forms. The application possibilities of Fe-O based nanomaterials are diverse, and may require fine-tuning of physicochemical properties of these materials. The required parameters can be achieved using combination of a range of factors which influence the precursor transformation proces – the most important factors are the amount of substance (i.e. layer thickness), temperature, pressure, heating program, atmosphere etc.

This work is focused on the temperature effect on crystal structure and consequently catalytic properties of iron oxides, formed by the proces of thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) on air.

The iron oxide product were prepared by six-hour calcining of 1 g of ferrous oxalate precursor in the temperature range 185 – 500 °C. This amount of precursor corresponded to 2 mm layer in the used ceramic crucible, this thickness was sufficient for the observation of an exoeffect (rise in the temperature of the sample due to exothermal processes) even at the lowest set temperature (185 °C). The possibility to observe an exoeffect is dependent on two factors: a sufficient layer thickness and a sufficient decomposition temperature. With decreasing calcination temperature thicker layer is necessary to observe exoeffect. In the case of ferrous oxalate precursor uder the conditions of exoeffect the maghemite is formed, while in the samples where the precursor layer thickness was below the critical treshold and exoeffect does not occur only hematite and amorphous ferric oxide phases are formed as products.

The prepared samples were analysed by a range of methods to determine their qualitative and quantitative physicochemical characteristics. Mössbauer spectroscopy (including low temperature measurement and measurement in external magnetic field) and X-ray powder diffraction were used to determine phase compositions, the surface areas were determined using BET analysis. The morphologies and particle sizes of prepared materials were analyzed by transmission and scanning electron microscopies. The catalytic activities for hydrogen peroxide decompositions were determined for all prepared materials using manganometric titration.

The resolution of the individual crystalline and magnetically nonequivalent phases present in the sample was achieved mainly by Mössbauer spectra, measured at low temperature and in the external magnetic field (5 K, 5 T). These measurements were important especially in the case of samples prepared at lower temperatures for which a doublet was the characteristic feature of the corresponding room temperature Mössbauer spectra. The room temperature superparamagnetic doublet component does not provide the information about phase composition of the studied sample.

From the Mössbauer spectra analyses performed it follows that the iron oxide sample prepared at lowest studied temperature (185 °C) is composed of hematite and maghemite in the ratio 1:1 (w/w). The low temperature spectra (5 K, 5 T) of the samples prepared at higher temperatures reveal that with increasing calcination temperature the content of maghemite increases until a maximum (84 %) of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  is achieved for calcination temperature of 350 °C. Further increase in the calcination temperature is characterised by steep decrease in the content of ferrimagnetic phase until pure hematite is formed at 500 °C. The findings obtained using Mössbauer spectra discussed above are in very good agreement with XRD data (Rietveld method). Slight differences in the results of Mössbauer and XRD data can be found for samples prepared at lower temperatures, where XRD spectra do not allow precise analysis due to extremely low dimensions of the formed nanoparticles.

The TEM images document that with increased temperature the increase in the nanoparticle sizes occurs. In the case of the sample prepared at lowest studied temperature of 185 °C the crystals have 3-6 nm in diameter, which explains the observed in RT Mössbauer spectra superparamagnetic doublet. The dimensions of nanoparticles prepared at 245 °C are slightly less than 20 nm, while at 350 °C the nanoparticles of 50 nm size are found. XRD spectra of the samples prepared at 400 °C indicate that the crystalline phase is fully developed in this material and the crystals are of ca. 100 nm size.

The boundaries between the individual nanoparticles cannot be observed clearly on TEM pictures of the samples prepared at temperatures higher than 400 °C, probably due to sintering process causing merging of the nanoparticles. This phenomenon is clearly documented for samples prepared at 450 and 500 °C.

The sample temperature vs. time dependences recorded for different samples calcined at various temperatures show the shortening of the time intervals between the onset of thermolysis and occurrence of exoeffect with the increase in the set decomposition temperature. Taking into an account the experimental data obtained from Mössbauer spectroscopy and XRD analysis it is obvious, that the occurrence of exoeffect is closely related to maghemite and hematite content in the resulting product. From the first moments of the calcination amorphous ferric oxide and hematite is formed in the upper layer of the precursor, where sufficient access of oxygen is available. During the exoeffect the remaining ferrous oxalate rapidly decomposes in deeper layers with limited air access forming maghemite. The time between the start of thermolysis and beginning of exoeffect affects the amount of precursor to be transformed to maghemite. The highest content of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (84 %) is found for decomposition temperature of 350 °C, for which the exoeffect begins in five minutes. Higher decomposition temperatures 400, 450 and 500 °C induce even shorter exoeffect onset time, but cause rapid structural transformation of maghemite into hematite. The transformation of maghemite into hematite is accelerated also by other important factor: the samples prepared at 400 °C and higher temperatures exhibit higher porosity (as confirmed by SEM and BJH analysis) than products prepared at lower temperatures. Higher porosity is caused by bigger nanoparticles formed and the already mentioned sintering proces, permitting oxygen access into deeper layers of the transforming material, acting against formation of maghemite.

An extensive examination of the ability of ferric oxide material prepared by ferrous oxalate decomposition to act as a catalyst in the proces of hydrogen peroxide decomposition was performed. At given experimental conditions (1 g/l of ferric oxide catalyst, 20 mM initial concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) the decomposition obeys first order kinetics. However, it was found that the catalytic efficiency is maximal for freshly prepared ferric oxides and decreases with the storage time. The catalytic efficiency decreases quickly, if the protuct is stored under water. If the catalyst is stored at the ambient atmosphere, the catalytic efficiency decreases to 50 % of its original value after two weeks. From the kinetic measurements it follows that crystalline material is more efficient catalyst than amorphous material despite its significantly lower surface area. On the other hand, the temperatures used in the proces of the catalysts preparation affects the

rate of hydrogen peroxide decomposition – the normalised (to unit surface area) rate constant determined for the material prepared at 185 °C is much higher than that found for catalysts prepared at higher temperatures. From an abrupt decrease and subsequent stabilisation of the magnitudes of hydrogen peroxide rate constants determined for catalysts prepared at increasing set temperatures it can be concluded that in the temperature interval of 185 – 220 °C a dramatic change in the surface structure of nanocrystals occurs, influencing the catalytical process of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and further increase in the temperature of catalyst synthesis does not influence significantly the quality of the surface responsible for the catalytic events. At the same time it is obvious that the rate of the studied catalytic reaction is not influenced by the presence and/or amount of ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), because despite the mutual ratio between the aforementioned phases changes significantly for the ferric oxides prepared in the temperature range between 220 – 500 °C, the rate constant per unit surface area is nearly constant.

## 10 LITERATURA

1. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, VCH: Weinheim **1996**
2. S. Grimm, M. Schultz, S. Barth, R. Müller, *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 1083
3. H. Batis-Landoulsi, P. Vergnon, *J. Mater. Sci.* **1983**, *18*, 3399
4. C. Pascal, J. L. Pascal, F. Favier, M. L. E. Moubtassin, C. Payen, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 141
5. J. Pinkas, V. Reichlova, R. Zboril, Z. Moravec, P. Bezdicka, J. Matejkova, *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15*, 257
6. B. Martinez, A. Roig, X. Obradors, E. Molins, A. Rouanet, C. Monty, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 2580
7. P. Ayyub, M. Multani, M. Barma, V. R. Palkar, R. Vijayaraghavan, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1988**, *21*, 2229
8. V. Chhabra, P. Ayyub, S. Chattopadhyay, A. N. Maitra, *Mater. Lett.* **1996**, *26*, 21
9. R. Zboril, L. Machala, M. Mashlan, V. Sharma, *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 1317
10. M. Heřmánek, Disertační práce: Iron Oxide Nanoparticles Prepared by Thermally Induced Decomposition of Ferrous Oxalate Dihydrate, UP Olomouc, **2006**
11. G. Ennas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Zedda, D. Gatteschi, C. Sangregorio, J. L. Stanger, G. Concas, G. Spano, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 495
12. C. Cannas, D. Gatteschi, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Sangregorio, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7721
13. Y. Liu, W. Jiang, Y. Wang, X. J. Zhang, D. Song, F. S. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321*, 408
14. J. Wan, H. Li, K. Chen, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, in press
15. E. Chalmin, C. Vignaud, M. Menu, *Appl. Phys. A-Mater.* **2004**, *79*, 187
16. G. Montes-Hernandez, J. Pironon, F. Villireas, *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**, *303*, 472

17. R. R. Gonzalo, D. R. Smith, J. S. Miller, M. W. Witzalc, *J. Transp. Eng., ASCE* **1990**, *116*, 615
18. G. P. Vissokov, P. S. Pirgov, *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 4007
19. X. L. Hu, J. C. Yu, J. M. Gong, Q. Li, G. S. Li, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2324
20. J. Hrbac, V. Halouzka, R. Zboril, K. Papadopoulos, T. Triantis, *Electroanal.* **2007**, *19*, 1850
21. W. S. Choi, H. Y. Koo, Z. Zhongbin, Y. D. Li, D. Y. Kim, *Adv. Func. Mater.* **2007**, *17*, 1743
22. J. Liu, X. Wang, Q. Peng, Y. Li, *Sens. Actuators B*, **2006**, *115*, 481
23. Y. S. Hu, A. Kleiman-Shwarscstein, A. J. Forman, D. Hazen, J. N. Park, E. W. McFarland, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3803
24. A. Kleiman-Shwarscstein, Y. S. Hu, A. J. Forman, G. D. Stucky, E. W. McFarland, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 15900
25. W. B. Ingler, J. P. Baltrus, S. U. M. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10238
26. Q. A. Pankhurst, R. J. Pollard, *J. Phys. Condens. Mat.* **1993**, *5*, 8487
27. G. Bate, *J. Magn. Magn. Mater.* **1991**, *100*, 413
28. H. E. Horng, C. Y. Hong, S. Y. Yang, H. C. Yang, *J. Phys. Chem. Solids*, **2001**, *62*, 1749
29. K. Raj, B. Moskowicz, R. Casciari, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *149*, 174
30. F. M. L. Oliveira, S. R. Avelino, M. T. A. Eloi, P. P. Gravina, K. Skeff Neto, E. C. D. Lima, P. C. Morais, *J. Non. Cryst. Solids*, **2006**, *352*, 3689
31. E. K. Ruuge, A. N. Rusetski, *J. Magn. Magn. Mater.* **1993**, *122*, 335
32. A. S. Lübbe, C. Alexiou, C. Bergemann, *J. Surg. Res.* **2001**, *95*, 200
33. R. Hiergeist, W. Andrä, N. Buske, R. Hergt, I. Hilger, U. Richter, W. Kaiser, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *201*, 420
34. E. H. Kim, Y. Ahn, H. S. Lee, *J. Alloy. Compd.* **2007**, *434*, 633
35. E. H. Kim, H. S. Lee, B. K. Kwak, B. K. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *289*, 328
36. M. I. Shukoor, F. Natalio, M. N. Tahir, M. Divekar, N. Metz, H. A. Therese, P. Theato, V. Ksenofontov, H. C. Schröder, W. E. G. Müller, W. Tremel, *J. Magn. Magn. Mater.* **2008**, *320*, 2339



37. N. Mimura, I. Takahara, M. Saito, T. Hattori, K. Ohkuma, M. Ando, *Catal. Today*, **1998**, *45*, 61
38. D. Zscherpel, W. Weiss, R. Schlögl, *Surf. Sci.* **1997**, *382*, 326
39. L. G. Xu, S. Bao, R. J. O'Brien, D. J. Houpt, B. H. Davis, *Fuel Sci. Techn. Int.* **1994**, *12*, 1323
40. H. Jung, W. J. Thomson, *J. Catal.* **1993**, *139*, 375
41. A. M. van der Kraan, *Hyperfine Interact.* **1998**, *111*, 23
42. A. M. van der Kraan, E. Boellaard, M. V. J. Crajé, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **1993**, *76*, 6
43. X. Wang, A. Wang, N. Li, X. Wang, Z. Liu, T. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 4582
44. M. Khoudiakov, M. C. Gupta, S. Deevi, *Appl. Catal. A-Gen.* **2005**, *291*, 151
45. K. S. Abdel Halim, M. H. Khedr, M. I. Nasr, A. M. El-Mansy, *Mater. Res. Bull.* **2007**, *42*, 731
46. F. Martínez, G. Calleja, J. A. Melero, R. Molina, *Appl. Catal. B: Environ.* **2005**, *60*, 181
47. G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, M. G. Verduna, *Catal. Today* **2000**, *55*, 61
48. J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J. M. Tatibouët, A. Louloudi, N. Papayannakos, N. H. Gangas, *Appl. Catal. B: Environ.* **2000**, *27*, 225
49. R. J. Watts, A. L. Teel, *J. Environ. Eng.* **2005**, *131*, 612
50. M. D. Gurol, S. S. Lin, *J. Adv. Oxid. Technol.* **2002**, *5*, 147
51. R. L. Valentine, H. C. A. Wang, *J. Environ. Eng.* **1998**, *124*, 31
52. R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 969
53. M. Hermanek, R. Zboril, I. Medrik, J. Pechousek, C. Gregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10929
54. M. Hermanek, R. Zboril, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5284
55. L. Machala, R. Zboril, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 4003
56. D. G. Rancourt, S. R. Julian, J. M. Daniels, *J. Magn. Magn. Mater.* **1985**, *49*, 305
57. J. Jing, F. Zhao, X. Yang, U. Gonser, *Hyperfine Interact.* **1990**, *54*, 571
58. J. Tucek, R. Zboril, D. Petridis, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 926

59. R. Zboril, L. Machala, M. Mashlan, J. Tucek, R. Muller, O. Schneeweiss, *phys. stat. sol. (c)*, **2004**, *1*, 3710
60. E. Murad and J. Cashion, *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and their Industrial Utilization*, Kluwer Academic Publishers, Boston, **2004**
61. S. Mitra, *Applied Mössbauer Spectroscopy – Theory and Practice for Geochemists and Archeologists*, Pergamon Press, Oxford, UK, **1992**
62. R. Brdička, J. Dvořák, *Základy fyzikální chemie*, Academia, Praha, **1977**
63. L. Treindl, *Chemická kinetika*, SPN, Bratislava, **1978**
64. P. Jírů, O. Grubner, J. Tichý, *Základy heterogenní katalýzy*, VŠCHT, Pardubice, **1967**
65. P. W. Atkins, *Fyzikálna chémia*, STU, Bratislava, **1999**
66. J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3588
67. G. E. Brown Jr., V. E. Henrich, W. H. Casey, D. L. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D. W. Goodman, M. Grätzel, G. Maciel, M. I. McCarthy, K. H. Nealson, D. A. Sverjensky, M. F. Toney, J. M. Zachara, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 77
68. R. Richards, *Surface and Nanomolecular Catalysis*, Taylor & Francis Group, New York, **2006**
69. K. W. Kolasinski, *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2008**
70. D. A. Dowden, *J. Chem. Soc.* **1950**, 242
71. D. A. Dowden, P. W. Reynolds, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *8*, 184
72. J. C. Jungers, J. C. Balaceanu, F. Coussemant, F. Eschard, A. Giraud, M. Hellin, P. Leprince, G. E. Limido, *Chemická kinetika*, Nakladatelství ČSAV, Praha, **1963**
73. J. X. Ravikumar, M. D. Gurol, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 394
74. M. Barbeni, C. Minero, E. Pelizzetti, E. Borgarello, N. Serpone, *Chemosphere* **1987**, *16*, 2225
75. R. J. Watts, P. C. Stanton, *Water Res.* **1999**, *33*, 1405
76. V. S. Millioli, D. D. C. Freire, M. C. Cammarota, *J. Hazard. Mater.* **2003**, *103*, 79
77. A. L. Teel, C. R. Warberg, D. A. Atkinson, R. J. Watts, *Water Res.* **2001**, *35*, 977
78. N. Al-Hayek, M. Doré, *Water Res.* **1990**, *24*, 973
79. B. W. Tyre, R. J. Watts, G. C. Miller, *J. Environ. Qual.* **1991**, *20*, 832

80. R. J. Watts, M. D. Udell, R. M. Monsen, *Water Environ. Res.* **1993**, 65, 839
81. A. J. Khan, R. J. Watts, *Water, Air, Soil Pollut.* **1996**, 88, 247
82. S. S. Lin, M. D. Gurol, *Wat. Sci. Tech.* **1996**, 34, 57
83. D. Wang, Z. Liu, F. Liu, X. Ai, X. Zhang, Y. Cao, J. Yu, T. Wu, Y. Bai, T. Li, X. Tang, *Appl. Catal., A* **1998**, 174, 25
84. S. H. Kong, R. J. Watts, J. H. Choi, *Chemosphere* **1998**, 37, 1473
85. S. S. Lin, M. D. Gurol, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 1417
86. S. Chou, C. Huang, *Chemosphere* **1999**, 38, 2719
87. M. C. Lu, *Chemosphere* **2000**, 40, 125
88. H. H. Huang, M. C. Lu, J. N. Chen, *Water Res.* **2001**, 35, 2291
89. W. P. Kwan, B. M. Voelker, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 1467
90. A. Latifoglu, A. Kilic, *Fresenius Environ. Bull.* **2002**, 11, 894
91. A. Cuzzola, M. Bernini, P. Salvadori, *Appl. Catal., B* **2002**, 36, 231
92. S. Perathoner, G. Centi, *Top. Catal.* **2005**, 33, 207
93. T. L. P. Dantas, V. P. Mendonca, H. J. José, A. E. Rodrigues, R. F. P. M. Moreira, *Chem. Eng. J.* **2006**, 118, 77
94. C. P. Huang, Y. F. Huang, H. P. Cheng, Y. H. Huang, *Catal. Commun.* **2009**, 10, 561
95. X. F. Xue, K. Hanna, N. S. Deng, *J. Hazard. Mater.* **2009**, 166, 407
96. R. A. Brown, S. C. Bevan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 387
97. B. Boyanov, D. Khadzhiev, V. Vasilev, *Thermochim. Acta*, **1985**, 93, 89
98. M. A. Mohamed, A. K. Galwey, *Thermochim. Acta*, **1993**, 213, 269
99. E. D. Macklen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 1229
100. V. Rao, A. L. Shashimohan, A. B. Biswas, *J. Mater. Sci.* **1974**, 9, 430
101. K. S. Rane, A. K. Nikumbh, A. J. Mukhedkar, *J. Mater. Sci.* **1981**, 16, 2387
102. M. R. Anantharaman, S. S. Shewale, V. S. Rao, K. Seshan, H. V. Keer, *Indian J. Chem.* **1982**, 21A, 990
103. F. Li, Y. Kong, D. Xue, *phys. stat. sol. (a)*, **1995**, 148, 129
104. V. Carles, P. Alphonse, P. Tailhades, A. Rousset, *Thermochim. Acta*, **1999**, 334, 107
105. M. Hermanek, R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, O. Schneeweiss, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1273

106. A. S. Brar, K. S. Khabre, *Indian J. Chem.* **1982**, 21A, 920
107. A. Angermann, J. Töpfer, *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 5123
108. M. Popa, J. M. Calderon-Moreno, D. Crisan, M. Zaharescu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, 62, 633
109. R. Zboril, L. Machala, M. Mashlan, M. Hermanek, M. Miglierini, A. Fojtík, *phys. stat. sol. (c)*, **2004**, 1, 3583
110. R. Zboril, L. Machala, M. Mashlan, M. Hermanek, *Industrial Applications of the Mössbauer Effect*, AIP Conference Proceedings, **2005**, 765, 257
111. V. Chhabra, M. Lal, A. N. Maitra, P. Ayyub, *Colloid Polym. Sci.* **1995**, 273, 939
112. P. M. A. de Bakker, E. de Grave, R. E. Vandenberghe, L. H. Bowen, *Hyperfine Interact.* **1990**, 54, 493