

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky



Diplomová práce

Studium přípravy β -Fe₂O₃ termicky indukovaným rozpadem

Autor	Bc. Karolína Kalusová
Vedoucí práce	Mgr. Petr Novák, Ph.D.
Studijní obor	Nanotechnologie
Forma studia	Prezenční
Rok	2022

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora	Bc. Karolína Kalusová
Název práce	Studium přípravy β -Fe ₂ O ₃ termicky indukovaným rozpadem
Typ práce	diplomová
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	Mgr. Petr Novák, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2022
Počet stran	51
Počet příloh	-
Jazyk	český
Abstrakt	Diplomová práce pojednává o studiu jednotlivých modifikací Fe ₂ O ₃ a o přípravě β -Fe ₂ O ₃ . Cílem této práce je optimalizovat přípravu β -Fe ₂ O ₃ termicky indukovaným rozpadem pro následné využití v dalších aplikacích. Jako hlavní vyhodnocovací metoda byla použita Mössbauerova spektroskopie doplněná o rentgenovou práškovou difrakci (XRD) včetně in-situ XRD. Výsledkem je nový teplotně stabilní postup přípravy čistého β -Fe ₂ O ₃ , který lze použít v dalších aplikacích.
Klíčová slova	β -Fe ₂ O ₃ , Mössbauerova spektroskopie, termicky indukovaný rozpad, XRD

Bibliographical identification

Author's firstname and surname	BS Karolína Kalusová
Title	Investigation of β -Fe ₂ O ₃ preparation by a thermally induced decomposition
Type of thesis	master
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	MSc Petr Novák, Ph.D.
Year of presentation	2022
Number of pages	51
Number of appendices	-
Language	Czech
Abstract	The diploma thesis deals with the study of individual Fe ₂ O ₃ modifications and the preparation of β -Fe ₂ O ₃ . The aim of this work is to optimize β -Fe ₂ O ₃ preparation by a thermally induced decomposition for subsequent use in other applications. The main evaluation method was Mössbauer spectroscopy supplemented with X-ray powder diffraction (XRD) including in-situ XRD. The result is a new temperature-stable preparation of pure β -Fe ₂ O ₃ , which can be used in other applications.
Key words	β -Fe ₂ O ₃ , Mössbauer spectroscopy, thermally induced decomposition, XRD

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením Mgr. Petra Nováka, Ph.D., a že jsem použila zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne

.....

podpis

Poděkování

Chtěla bych poděkovat svému vedoucímu práce Mgr. Petru Novákovi, Ph.D. za jeho cenné rady, odborné vedení, a především za jeho čas, který mi věnoval. Dále bych chtěla poděkovat konzultantovi Mgr. Josefu Koppovi, Ph.D. za pomoc při realizaci všech experimentů a také za nespočet konzultací při realizaci celé práce. V neposlední řadě chci poděkovat doc. Mgr. Vítu Procházkovi Ph.D. za pomoc a rady při zpracování XRD měření.

Obsah

Úvod	7
1. Teoretická část.....	8
1.1 Nehydratované formy oxidu železa.....	8
1.1.1 α -Fe ₂ O ₃	8
1.1.2 γ -Fe ₂ O ₃	10
1.1.3 ε -Fe ₂ O ₃	12
1.1.4 β -Fe ₂ O ₃	14
1.2. Příprava β -Fe ₂ O ₃	16
1.3 Využití β -Fe ₂ O ₃	17
2. Experimentální část.....	19
2.1 Příprava vzorků	19
2.1.1 Reakce v pevné fázi mezi Fe ₂ (SO ₄) ₃ a NaCl.....	19
2.1.2 Reakce v pevné fázi mezi Fe ₂ (SO ₄) ₃ a KCl.....	19
2.2 Seznam vzorků.....	20
2.2.1 Vzorky NaCl: Fe ₂ (SO ₄) ₃	20
2.2.2 Vzorky KCl: Fe ₂ (SO ₄) ₃	20
2.3 Použité vybavení a chemikálie.....	21
2.3.1 Trubková pec.....	21
2.3.2 Kuličkový vibrační mlýn MillMix 20	21
2.3.3 Laboratorní pec.....	22
2.3.4 Transmisní mössbauerův spektrometr.....	22
2.3.5 XRD (rentgenový difraktometr)	22
2.3.6 Použité chemikálie	23
3. Výsledky a diskuse	24
3.1 Reakce v pevné fázi mezi Fe ₂ (SO ₄) ₃ a NaCl.....	24
3.2 Reakce v pevné fázi mezi Fe ₂ (SO ₄) ₃ a KCl	31
Závěr	47
Seznam použitých zkratk a symbolů.....	48
Zdroje.....	49

Úvod

Tato diplomová práce je zaměřena na optimalizaci přípravy metastabilní modifikace oxidu železitého $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Práce je věnována zopakování již známého postupu pevnolátkové přípravy $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a následné porovnání s nově vytvořeným postupem. Hlavním cílem diplomové práce je tedy vytvořit nový, efektivnější a stabilnější postup přípravy $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

V teoretické části je cílem představit jednotlivé modifikace oxidu železitého, včetně jejich krystalové struktury, hyperjenných parametrů a jejich využití. Druhá polovina teoretické části je zaměřena hlavně na $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, její využití a rešerše technik přípravy této modifikace.

Cílem praktické části je příprava $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ teplotně indukovanou reakcí v pevné fázi mezi NaCl a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Následně jsou výsledky charakterizovány a v návaznosti je představena teplotně indukovaná reakce v pevné fázi mezi KCl a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Obě syntézy jsou pak v závěru porovnány, co se týče účinnosti v přípravě čisté $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Vzhledem k tomu, že se jedná o sloučeniny s obsahem železa, tak hlavní měřící technikou je Mössbauerova spektroskopie (MS) doplněná o rentgenovou práškovou difrakci (XRD).

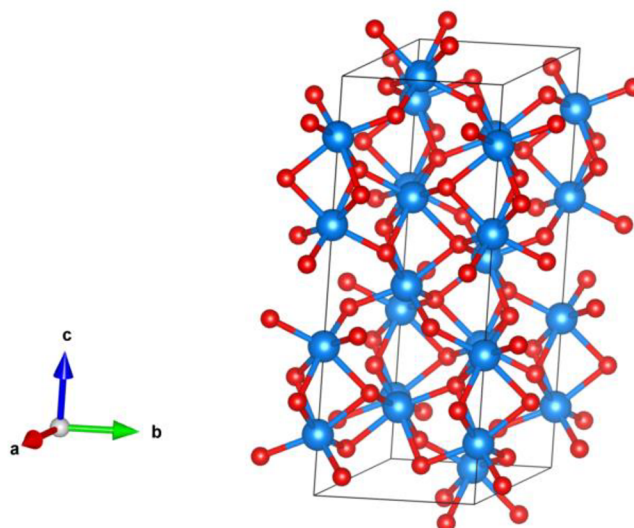
1. Teoretická část

1.1 Nehydratované formy oxidu železa

V následující kapitole jsou popsány základní vlastnosti čtyř modifikací oxidu železitého, včetně mřížkových parametrů a hyperjenných parametrů MS.

1.1.1 α -Fe₂O₃

Jedná se o nejrozšířenější formu oxidu železitého a v přírodě se vyskytuje ve formě minerálu, který známe pod názvem hematit. Jeho krystalová struktura je hexagonální romboedricky centrovaná korundového typu, kde uzavřenou hexagonální mřížku tvoří kyslíkové ionty a 2/3 oktaedrických pozic jsou obsazeny ionty Fe³⁺ (Obrázek 1). Konkrétní parametry krystalické mřížky jsou vypsány v tabulce 1. [1]–[4]



Obrázek 1 – Krystalová struktura α -Fe₂O₃, vytvořená v programu Vesta.

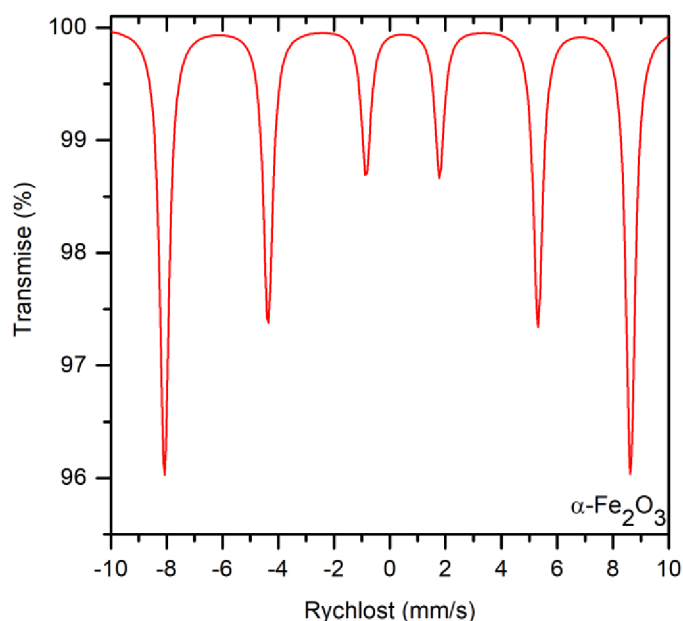
Tabulka 1 – Parametry krystalické mřížky α -Fe₂O₃. [1]

Typ krystalografické struktury	Prostorová grupa	Mřížkový parametr (nm)		
		a	b	c
Rhomboedrická	R3c	0,503	-	1,375

Při pokojové teplotě se hematit chová jako slabé feromagnetikum a definujeme u něj dvě teploty přechodu, Morinovu teplotu (T_M) a Néelovu teplotu (T_N). Při teplotách menších jak T_M ($T < 260$ K) vykazuje hematit antiiferomagnetické vlastnosti, jelikož jsou spiny orientovány podél osy gradientu elektrického pole a po překročení Morinovy teploty dojde k překlopení spinu o 90°. Naopak při teplotách vyšších jak T_N ($T > 965$ K)

hematit přechází do magneticky neuspořádaného paramagnetického stavu. Hodnoty teplot magnetických přechodů uvádíme pouze přibližně, jelikož jsou tyto parametry ovlivněny mnoha faktory (velikost částic, tlak, vnější magnetické pole atd.) [1]–[4]

Jelikož se jedná o železnou sloučeninu, lze vlastnosti Fe iontů velmi dobře pozorovat pomocí Mössbauerovi spektroskopie. Při pokojové teplotě ho ve spektru můžeme identifikovat ve formě sextetu (Obrázek 2) s izomerním posunem 0,37 mm/s, kvadrupólovým štěpením -0,21 mm/s a magnetickým štěpením 51,7 T. [1], [2]



Obrázek 2 – Modelové Mössbauerovo spektrum $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Tabulka 2 – Hyperjemné parametry $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

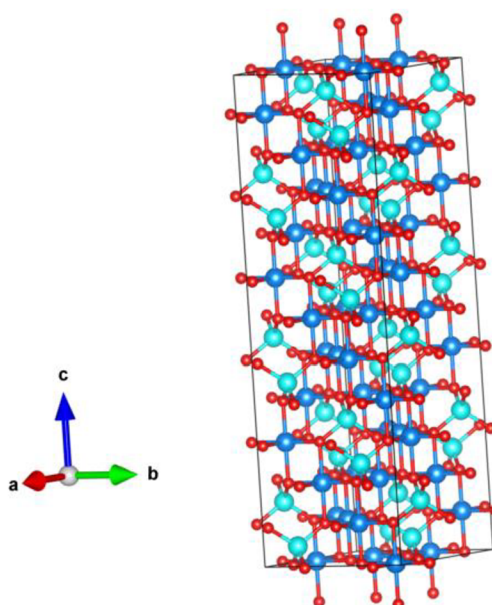
Komponenta	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	RA (%)
Dublet	0,37	-0,20	51,8	100

Příprava této modifikace je velmi jednoduchá, jelikož je finálním produktem mnoha teplotních transformací (železnatých, železitých sloučenin, teplotně indukovaných transformací oxidu železa, ...). Z termodynamického se jedná o jednu z nejstabilnějších forem oxidu železitého a k jeho teplotní redukci na magnetit (Fe_3O_4) dochází až při teplotách nad 1200 °C. [1]

Vzhledem k velmi dobré dostupnosti je hematit využíván v různých odvětvích, jako například výroba pigmentů [5], katalýza a biotechnologie.[1] Mnoho článků také zmiňuje potenciální použití v lithiových bateriích. [6]–[8]

1.1.2 γ -Fe₂O₃

I tato forma oxidu železitého se vyskytuje v přírodě a označuje se maghemit. Jedná se o finální produkt nízkoteplotní oxidace magnetitu a má také velmi podobnou krystalickou strukturu, tedy inverzní spinel s kubickou symetrií. Kationty Fe³⁺ se nacházejí v tetraedrických a oktaedrických pozicích, kdy kladný náboj je kompenzován vakancemi v oktaedrických pozicích. (Obrázek 5). Konkrétní parametry krystalické mřížky jsou vypsány v tabulce 3. [1], [2], [4]



Obrázek 3 - Krystalová struktura γ -Fe₂O₃, vytvořená v programu Vesta.

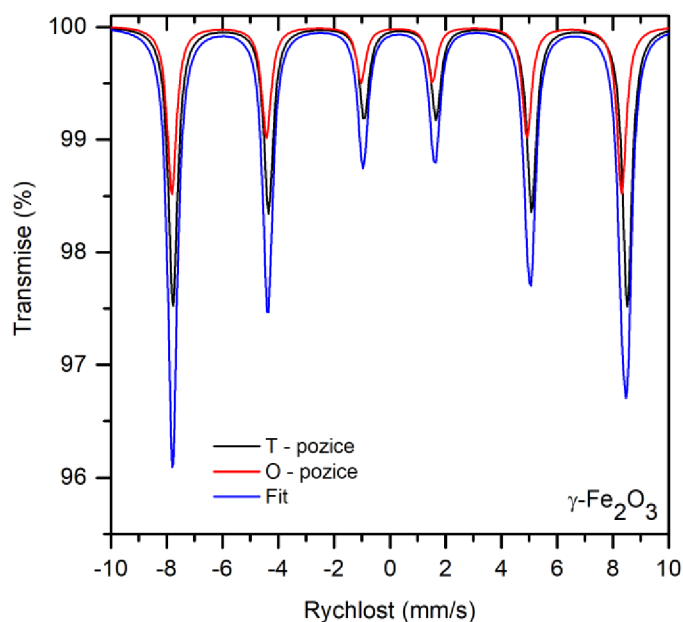
Tabulka 3 – Parametry krystalické mřížky γ -Fe₂O₃.

Typ krystalografické struktury	Prostorová grupa	Mřížkový parametr (nm)		
		a	b	c
Kubická	P4 ₃ 32	0,8347	-	1,375
(tetragonální)	(P4 ₁ 2 ₁ 2)	0,8347	-	2,501

Vzhledem ke své krystalické struktuře vykazuje maghemit feromagnetické vlastnosti. Curieova teplota, kdy maghemit přechází do magneticky neuspořádaného stavu, byla teoreticky stanovena v rozmezí 783–983 K. Vzhledem k teplotní nestabilitě γ -Fe₂O₃, kdy tato fáze přechází na hematit, je nemožné teplotu magnetického přechodu

experimentálně určit. Nanočástice maghemitu vykazují superparamagnetismus. [1], [2], [4]

Při pokojové teplotě se Mössbauerovo spektrum skládá z jednoho asymetrického sextetu (Obrázek 6), kde izomerní posun je 0,34 mm/s, kvadrupólové štěpení je 0 mm/s a magnetické štěpení 50 T. Protože jsou kationty ve dvou neekvivalentních pozicích, tak by bylo ideální spektrum se dvěma sextety, ale tyto dvě pozice jsou při pokojové teplotě a nulovém magnetickém poli téměř nerozeznatelné. Pro maghemit je typické kvadrupólové štěpení rovno 0 mm/s a podle toho jej můžeme ve spektru snadněji odlišit například od hematitu. [1], [2], [4]



Obrázek 4 – Modelové Mössbauerovo spektrum $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Tabulka 4 - Hyperjemné parametry $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Komponenta	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	RA (%)
Sextet	0,37	0,00	50,5	62,5
Sextet	0,25	0,00	50	37,5

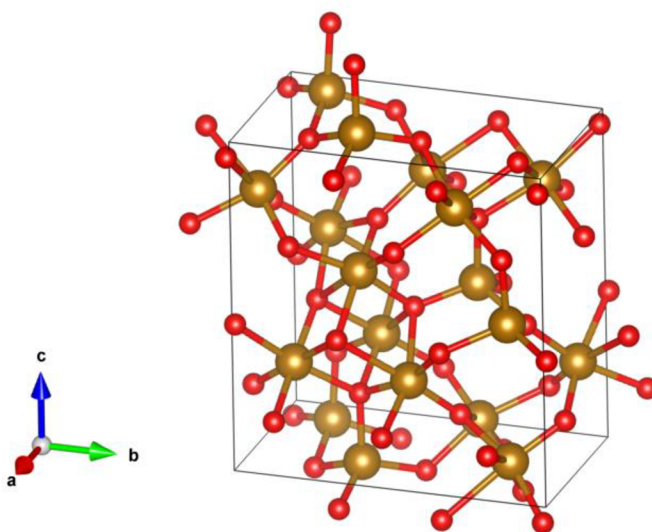
Jak již bylo řečeno, tak je maghemit teplotně nestabilní a při určité teplotě dochází k transformaci na hematit. Velikost teploty přechodu je závislá na experimentálních podmínkách a na velikosti částic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Rozsah teplot se uvádí od 250 °C do 750 °C. Pro větší částice dochází k přímému přechodu mezi maghemitem a hematitem, ale

v případě nanočástic je přítomen meziprodukt, a to epsilon modifikace oxidu železitého. [1], [2], [4]

Tato forma je pro své magnetické vlastnosti velmi hojně využívána, a to především v biomedicínských aplikacích jako kontrastní látka pro MRI, dále jako plynové senzory, pro záznam informací, v magnetooptických aplikacích, při katalýze, hypertermii. [2], [9]

1.1.3 ϵ -Fe₂O₃

Tato modifikace byla objevena jako poslední, jelikož její vlastnosti byly s určitostí popsány až na konci 20. století. Jedná se o poměrně vzácnou formu. Poprvé byla syntetizována v laboratoři, nicméně následně se potvrdila i její přítomnost ve formě nanočástic v různých rostlinách. Má ortorombickou mřížku (Obrázek 7), kde kationty Fe³⁺ zaujímají čtyři neekvivalentní pozice. Tři pozice jsou oktaedricky koordinované a poslední čtvrtá pozice je tetraedrická. Konkrétní parametry krystalické mřížky jsou vypsány v tabulce 5. [1], [2], [4], [9]



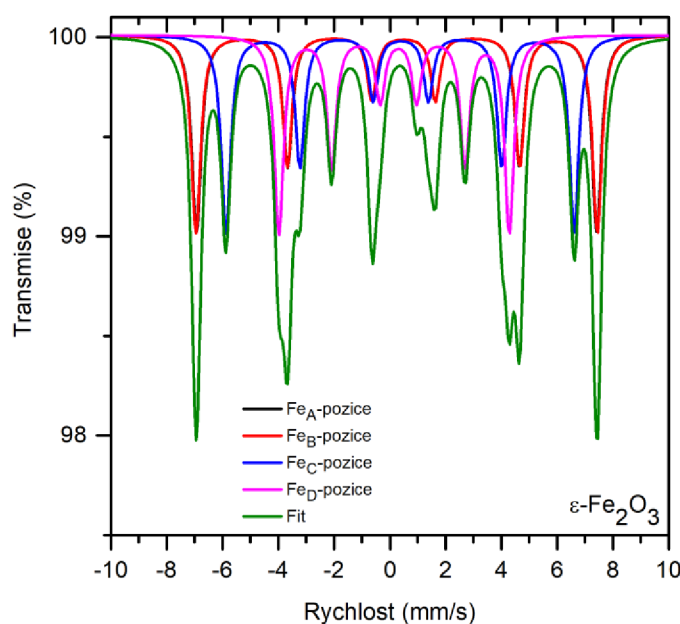
Obrázek 5 - Krystalová struktura ϵ -Fe₂O₃, vytvořená v programu Vesta.

Tabulka 5 – Parametry krystalické mřížky ϵ -Fe₂O₃.

Typ krystalografické struktury	Prostorová grupa	Mřížkový parametr (nm)		
		a	b	c
Orthorombická	<i>Pna</i> 2 ₁	0,509	0,879	0,943

Curieova teplota magnetického přechodu je přibližně 490 K. Magnetické vlastnosti ϵ -Fe₂O₃ jsou stále předmětem zkoumání. Nejčastěji jsou však ϵ -Fe₂O₃ přisuzovány vlastnosti kolineárního ferimagnetu nebo vychýleného antiferomagnetu. Další magnetický přechod lze pozorovat při teplotě 110 K, kdy dochází ke spinové reorientaci, která se projevuje poklesem koercivity. [1], [2], [4], [9]

Mössbauerovo spektrum ϵ -Fe₂O₃ popisujeme čtyřmi sextety (Obrázek 6), kde každý z nich reprezentuje jednu pozici kationtů. Dle izomerního posunu jde rozeznat tři oktaedrické ($\delta \sim 0,64$ mm/s) a jednu tetraedrickou pozici ($\delta \sim 0,47$ mm/s). Díky kvadrupólovému štěpení pak lze rozeznat jednotlivé oktaedrické pozice, jelikož dvě mají velmi podobnou hodnotu magnetického štěpení ($B \sim 45$ T). Hyperjenné parametry jsou podrobně popsány v tabulce 6. [4]



Obrázek 6 – Modelové Mössbauerovo spektrum γ -Fe₂O₃.

Tabulka 6 - Hyperjenné parametry ϵ -Fe₂O₃.

Komponenta	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	RA (%)
Sextet	0,37	-0,25	44,5	25
Sextet	0,37	-0,25	44,6	25
Sextet	0,38	-0,03	38,7	25
Sextet	0,23	-0,15	25,6	25

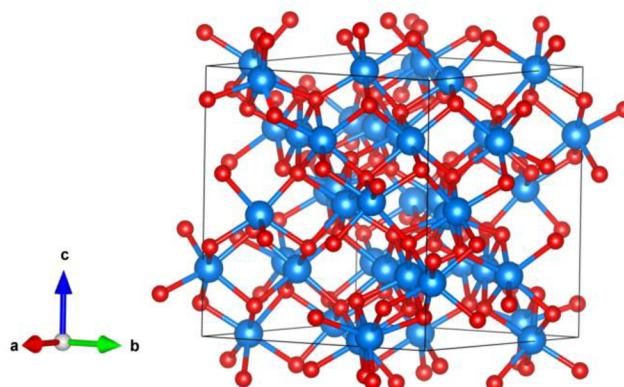
Jedná o nejvzácnější formu oxidu železitého a zatím se ji nepodařilo připravit v čisté formě, pouze ve směsi s dalšími polymorfy – α -Fe₂O₃ a γ -Fe₂O₃. Jak již bylo

zmíněno u předchozí modifikace, při teplotě okolo 500 °C dochází k transformaci na hematit. [1], [4]

V aplikacích je tato modifikace používána především kvůli svojí vysoké koercivitě za pokojové teploty. Tyto vlastnosti se dají uplatnit v případě záznamových medií, vysokorychlostní bezdrátové komunikaci nebo v zařízeních laditelných elektrickým/magnetickým polem. [10]–[12]

1.1.4 β -Fe₂O₃

Tato forma se nevyskytuje v přírodě a je možná pouze syntetická příprava ve formě nanočástic nebo tenkých vrstev. Krystalová struktura beta modifikace je kubická tělesně centrovaná (Obrázek 7). Ionty Fe³⁺ se nacházejí ve dvou neekvivalentních oktaedrických pozicích, kde 24 má C₂ symetrii (d-pozice) a 8 má C_{3i} symetrii (b-pozice). Konkrétní parametry krystalické mřížky jsou vypsány v tabulce 7. [1], [2], [4], [13]



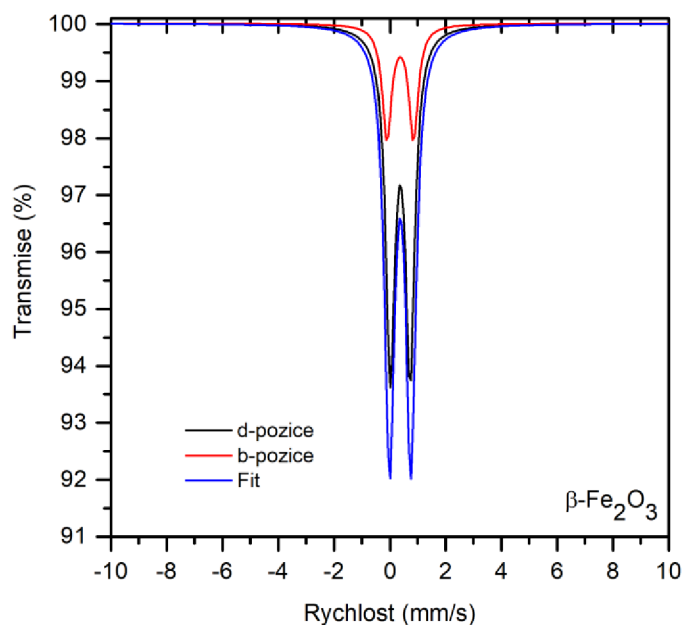
Obrázek 7 - Krystalová struktura β -Fe₂O₃, vytvořená v programu Vesta.

Tabulka 7 – Parametry krystalické mřížky β -Fe₂O₃.

Typ krystalografické struktury	Prostorová grupa	Mřížkový parametr (nm)		
		a	b	c
Kubická	P4 ₃ 32	0,94	-	-

Magnetickými vlastnostmi se výrazně odlišuje od ostatních polymorfů oxidu železitého, jelikož při pokojové teplotě vykazuje paramagnetické vlastnosti. Při nízkých teplotách se chová jako antiferomagnetikum a Néelova teplota tohoto magnetického přechodu je udávána v rozmezí 100-119 K. [1], [2], [4]

Jako jediné Mössbauerovo spektrum všech polymorfů oxidu železitého je toto tvořeno dvěma dublety (Obrázek 8). Každý dublet odpovídá jedné z oktaedrických pozic kationtů. Obě pozice jsou lépe rozlišitelné při měření za nízké teploty, kde je $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magneticky uspořádaný a spektrum přechází do formy dvou sextetů. Hodnoty jednotlivých hyperjemných parametrů jsou vypsány v tabulce 8. [1], [2], [4]



Obrázek 8 – Modelové Mössbauerovo spektrum $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Tabulka 8 - Hyperjemné parametry $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Komponenta	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	RA (%)
Dublet	0,37	0,72	-	75
Dublet	0,37	0,96	-	25

Přestože se jedná o vzácnou formu oxidu železitého, bylo prokázáno jen několik procesů přípravy čisté beta fáze. Jedna z nich je příprava ve formě tenkých filmů metodou CVD, avšak v této práci se dále budeme věnovat přípravě pomocí termicky indukované reakce v pevné fázi, jejíž výsledkem je $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve formě jemného prášku. Přípravu čistého $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ komplikuje jeho teplotní metastabilita, protože při teplotě okolo 500 °C přechází na hematit, který nám pak kontaminuje celou výslednou směs. [1], [2], [4]

1.2. Příprava β -Fe₂O₃

Jak jsme již zmínili, tak v této práci se podíváme na dva způsoby přípravy β -Fe₂O₃ pomocí termicky indukované reakce.

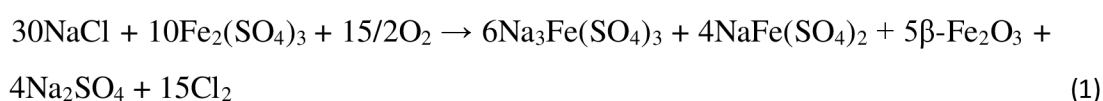
Velmi častá je příprava reakcí NaCl s Fe₂(SO₄)₃. V původní studii Ikeda a kol. [14], jejíž cílem bylo ovlivnit morfologii částic hematitu, jsou tyto prekurzory smíchány ve třecí misce v molárním poměru 2:1 (NaCl: Fe₂(SO₄)₃) a tato směs je následně kalcinována při různých teplotách po různou dobu. Nechali je vychladit na vzduchu, promyli a následně je filtrovali pomocí destilované vody. Pro charakterizaci použili rentgenovou difrakci a Mössbauerovu spektroskopii. Reakce popsali v několika krocích:

1. Okolo teploty 200 °C vzniká z NaCl a Fe₂(SO₄)₃ sloučenina NaFe(SO₄)₂.
2. Při teplotě 400–500 °C se NaFe(SO₄)₂ transformuje na β -Fe₂O₃ a Na₃Fe(SO₄)₃.
3. V poslední fázi probíhá transformace na alfa a Na₂SO₄.

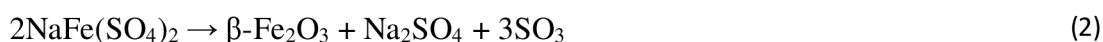
Jako nejlepší podmínky kalcinace pro dosažení čistého β -Fe₂O₃ stanovili teplotu 500 °C a čas 1 h. [14]

Na studii navazují studie Zbořil a kol. [1], [15], kde byla použita stejná technika přípravy s drobnými změnami. Prekurzory byli v tomto případě smíchány v molárním poměru 3:1 (NaCl: Fe₂(SO₄)₃) a kalcinovány při různých podmínkách. Danou reakci opět charakterizují pomocí tří transformací:

1. V první fázi autoři zjistili, že reakce začíná kolem teploty 400 °C a jako produkty této reakce identifikovali β -Fe₂O₃, Na₂SO₄ a také dva podvojně sírany NaFe(SO₄)₂ a Na₃Fe(SO₄)₃.



2. Ve druhé fázi dochází k teplotní transformaci podvojných síranů na β -Fe₂O₃.



3. Poslední fázi je transformace β -Fe₂O₃ na α -Fe₂O₃, kterou autoři pozorují již při teplotě 400 °C.

Chlazení probíhalo také na vzduchu a pro dosažení čisté β modifikace byla provedena dekantace pomocí destilované vody. Jako nejlepší podmínky kalcinace v této studii uvádějí teplotu 400 °C po dobu 30 min, kdy z reakce získají čistý β -Fe₂O₃. [1], [15]

V poslední studii Danno a kol. [3] je zvolen trochu odlišný způsob přípravy, který probíhal v několika krocích:

1. Vypařením vodného roztoku Na_2SO_4 a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ vznikl podvojný síran $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$.
2. Podvojný síran byl smíchán s NaCl v molárním poměru 2:1 ($\text{NaCl}:\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$).
3. Směs byla kalcinována, schlazena na vzduchu a následně přefiltrována pomocí destilované vody.

Při teplotě $500\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 h autoři získali čistý $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, který následně pomocí teplotní transformace změnili na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tato transformace začala při $500\text{ }^\circ\text{C}$ a skončila při $700\text{ }^\circ\text{C}$. [3]

Je patrné, že jeden z největších problémů při přípravě $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je jeho teplotní nestabilita, kdy se již při nižších teplotách transformuje na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Proto jsme se v této diplomové práci rozhodli soustředit právě na optimalizaci přípravy čistého beta oxidu železitého.

1.3 Využití $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Jelikož je tato modifikace vzácná a je obtížné ji připravit v čisté formě, tak nemá tolik průmyslového využití jako například modifikace α , ale i tak existuje několik zajímavých studií, kde je $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ testována v různých aplikacích.

Tato fáze je velmi slibný fotoanodový materiál a mnoho studií se věnuje právě této oblasti využití. Například zde je $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ použitý právě jako fotoanodový materiál pro solární štěpení vody. [16]

Bylo prokázáno, že má tento oxid dobré optické vlastnosti ve viditelné oblasti a dá se tedy využít v optoelektronice, kde se nachází ve formě dutých nanočástic. [17]

$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se používá i ve fotokatalických aplikacích ve formě nanokompozitu $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$, kdy tato konkrétní struktura vykazuje zvýšenou fotoaktivitu. [18]

Pro detekci chloroformu byly použity tenké filmy $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, které prokazatelně zlepšily výkonnost snímání chloroformu z hlediska elektrické odezvy pro detekci analytu v kapalně fázi. [19]

Beta fáze se kromě konkrétních aplikací dá využít jako prekurzor pro další syntézy. Do budoucna je potenciál ve studování teplotních transformací v inertních

atmosférách, kde vznikají jiné nestabilní formy oxidu železa. Teplotní transformací v CO₂ atmosféře můžeme také připravit aktivní fázi velmi vzácného Haagova karbidu (χ -Fe₅C₂), který má potenciální uplatnění v medicíně jako kontrastní látka nebo jako materiál pro transport léčiv. [2]

2. Experimentální část

2.1 Příprava vzorků

Dle předchozí rešerše dostupných studií jsme zvolili tři různé postupy přípravy beta oxidu železitého, které jsou v následujících kapitolách popsány

2.1.1 Reakce v pevné fázi mezi $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a NaCl

Jako výchozí sloučeniny jsme použili NaCl a hydrát $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Při přípravě jsme postupovali následným způsobem:

1. Hydrát $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ jsme dehydratovali v dusíkové atmosféře při 400 °C po dobu 2 h.
2. Oba prekurzory jsme navážili v molárním poměru 3:1 ($\text{NaCl}:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)
3. Pomocí kuličkového vibračního mlýnu jsme připravili jejich mechanickou směs, kdy jsme mlýn nechali běžet při maximální frekvenci po dobu 15 minut.
4. V předem vyhřáté laboratorní peci jsme v keramických miskách připravenou směs zahřivali při různé teplotě ($300\text{--}400\text{ °C}$) po různou dobu (20–60 min)
5. Výsledné vzorky jsme následně analyzovali pomocí Mössbauerovi spektroskopie a XRD.



Obrázek 9 – Smíchané a rozemleté prekurzory před kalcinací.

2.1.2 Reakce v pevné fázi mezi $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a KCl

Jako výchozí sloučeniny jsme použili KCl a hydrát $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Při přípravě jsme postupovali následným způsobem:

1. Hydrát $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ jsme dehydratovali v dusíkové atmosféře při 400 °C po dobu 2 h.
2. Oba prekurzory jsme navážili v molárním poměru 3:1 ($\text{KCl}:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).

3. Pomocí vibračního kuličkového mlýnu jsme připravili jejich mechanickou směs, kdy jsme mlýn nechali běžet při maximální frekvenci po dobu 15 minut.
4. V laboratorní peci jsme v keramických miskách připravenou směs zahřivali při různé teplotě (250-625 °C) po dobu 1 h. Vzorky byly vkládány do studené pece s teplotním náběhem 120 °C/h.
5. Kalcinovanou směs jsme dále promývali destilovanou vodou a následně filtrovali, abychom získali čistý oxid železitý.
6. Výsledné vzorky jsme následně charakterizovali pomocí Mössbauerovi spektroskopie a XRD.

2.2 Seznam vzorků

2.2.1 Vzorky NaCl: Fe₂(SO₄)₃

Všechny tyto vzorky jsou připraveny v poměru 3:1 z prekurzorů NaCl: Fe₂(SO₄)₃.

- K01 – Kalcinace při teplotě 400 °C po dobu 20 min
- K02 – Kalcinace při teplotě 300 °C po dobu 1 h
- K03 – Kalcinace při teplotě 325 °C po dobu 1 h
- K04 – Kalcinace při teplotě 350 °C po dobu 1 h
- K05 – Kalcinace při teplotě 375 °C po dobu 1 h
- K06 – Kalcinace při teplotě 400 °C po dobu 1 h
- K07 – Transformace v reakční píce rentgenového difraktometru

Výsledná podoba vzorků K02 až K06 je na obrázku 10.



Obrázek 10 – Zleva vzorky K02-K06.

2.2.2 Vzorky KCl: Fe₂(SO₄)₃

Všechny tyto vzorky jsou připraveny v poměru 3:1 z prekurzorů KCl: Fe₂(SO₄)₃.

- K08 – Transformace v reakční píce rentgenového difraktometru
- K09 – Kalcinace při teplotě 250 °C po dobu 1 h

- K10 – Kalcinace při teplotě 325 °C po dobu 1 h
- K11 – Kalcinace při teplotě 400 °C po dobu 1 h
- K12 – Kalcinace při teplotě 450 °C po dobu 1 h
- K13 – Kalcinace při teplotě 500 °C po dobu 1 h
- K14 – Kalcinace při teplotě 550 °C po dobu 1 h
- K15 – Kalcinace při teplotě 600 °C po dobu 1 h
- K16 – Kalcinace při teplotě 625 °C po dobu 1 h
- K17 – Vzorek byl vložen do vyhřáté pece, poté kalcinace při teplotě 550 °C po dobu 1 h

2.3 Použité vybavení a chemikálie

2.3.1 Trubková pec

Dehydrataci $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ jsme provedli v trubkové peci HTR 1100 od společnosti Carbolite Gero. Jedná se o trubkovou pec s rotačním reaktorem s teplotami až 1100°C a zároveň umožňuje kalcinaci v inertní pracovní atmosféře (dusík, argon). Zvolili jsme tuto pec, jelikož dehydratace probíhala v dusíkové atmosféře. [20]

2.3.2 Kuličkový vibrační mlýn MillMix 20

Mechanické směsi jsme připravovali pomocí kuličkového vibračního mlýnu MillMix 20 od společnosti DOMEL (Obrázek 11). Vzorek se vkládá do dvou komor s ocelovými kuličkami a k samotnému mletí dochází příčným pohybem uzavřených komor. Co se týče nastavení, tak lze měnit dobu a frekvenci mletí. Všechny vzorky jsme mleli na nejvyšší frekvenci (30 Hz) po dobu 15 minut. [21]



Obrázek 11 – Kuličkový mlýn MillMix 20.

2.3.3 Laboratorní pec

Určité vzorky byli kalcinováni v muflové laboratorní peci s PID regulátorem od firmy LAC. Pomocí regulátoru jsme si nastavili teplotní program a celá kalcinace probíhala na vzduchu. [22]

2.3.4 Transmisní mössbauerův spektrometr

Pro měření mössbauerovských spekter jsme použili Mössbauerův spektrometr OLTWINS (Obrázek 12) sestrojený na katedře experimentální fyziky Univerzity Palackého v Olomouci. Zdroj záření byl v tomto případě ^{57}Co . Všechny izomerní posuny byly vztaženy k $\alpha\text{-Fe}$ a spektra byla vyhodnocena v softwaru MossWinn 4.0.[23] Všechna měření byla provedena v transmisním uspořádání za pokojové teploty. [24]



Obrázek 12 – Mössbauerův spektrometr OLTWINS.

2.3.5 XRD (rentgenový difraktometr)

Rentgenovou práškovou difrakci jsme provedli na difraktometru Bruker D8 ADVANCE (Obrázek 13). Měření probíhalo v Braggově-Brentanově uspořádání s rentgenovou lampou $\text{Co K}\alpha$ záření. Primární rameno obsahovalo dvě štěrbinu, 0,6 mm divergenční štěrbinu a $2,5^\circ$ axiální Sollerovu štěrbinu. Sekundární rameno obsahovalo $\text{Fe K}\beta$ filtr a $2,5^\circ$ Sollerovu štěrbinu. Stejný difraktometr jsme použili i při měření *in-situ* XRD za použití XRK900 *in-situ* XRD komory. Všechny difrakční záznamy byly následně vyhodnoceny v programu MAUD. [25], [26]



Obrázek 13 – Difraktometr Bruker D8.

2.3.6 Použité chemikálie

V této kapitole je seznam použitých chemikálií. Jsou zde uvedeny chemické vzorce, molární hmotnosti a výrobce.

- Síran železitý hydrát $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M_m = 399,88+n\text{H}_2\text{O}$ g/mol)
- Chlorid sodný NaCl ($M_m = 58,44$ g/mol)

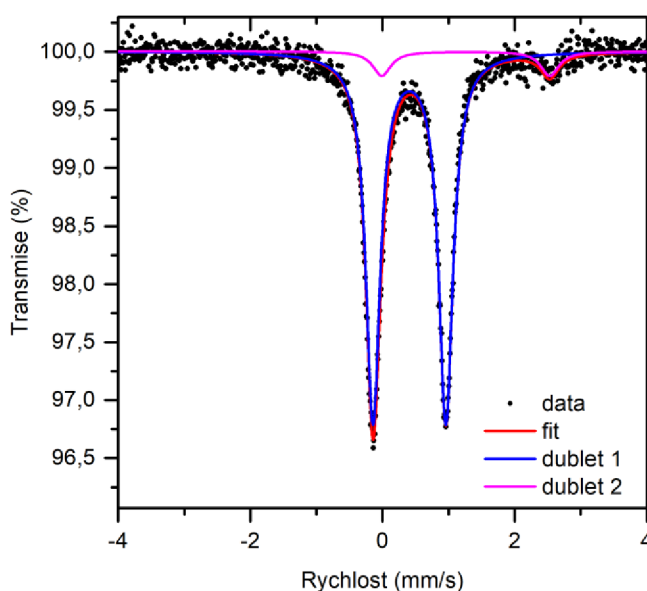
Obě chemikálie pocházejí od firmy PENTA s.r.o.

3. Výsledky a diskuse

V této části práce budeme diskutovat výsledky příprav $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jednotlivými metodami.

3.1 Reakce v pevné fázi mezi $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a NaCl

Na začátku jsme zopakovali postup známý z literatury.[27] Tedy reakcí v pevné fázi mezi $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a NaCl . Nejprve jsme zopakovali přesné podmínky kalcinace, tedy $400\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 20 minut. Vzorek jsme následně změřili pomocí MS a XRD. Co se týče výsledků MS, tak spektrum je tvořeno dvěma dublet (Obrázek 14).



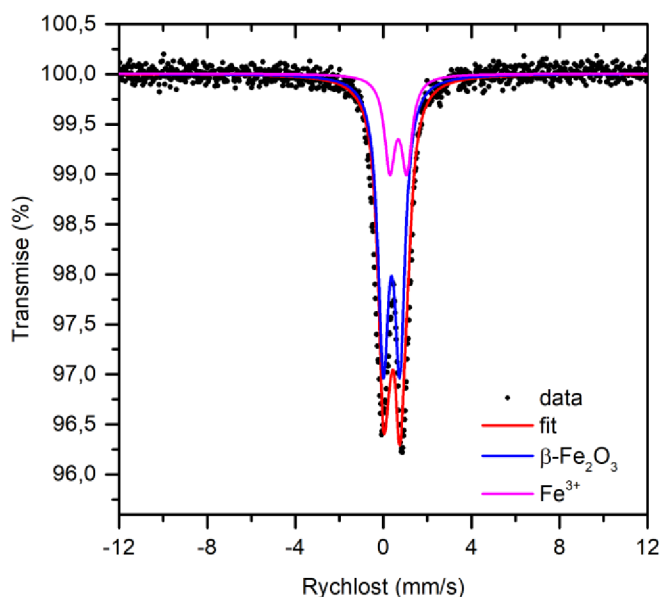
Obrázek 14 – MS vzorku K01.

První dublet má izomerní posun $0,41\text{ mm/s}$ a kvadrupólové štěpení $1,10\text{ mm/s}$ a druhý dublet má izomerní posun $1,26\text{ mm/s}$ a kvadrupólové štěpení $2,54\text{ mm/s}$. Jednotlivé parametry jsou v tabulce 9.

Bohužel se nám nepodařilo přesně určit jakým sloučeninám dublety patří. První dublet odpovídá Fe^{3+} a pravděpodobně se jedná o nějaký podvojný síran. Co se týče druhého dubletu, tak vzhledem k vysokému izomernímu posunu by mohlo jít o případnou nečistotu. $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jsme ve vzorku neidentifikovali, a proto jsme se rozhodli daný postup kalcinace optimalizovat na naší laboratorní pec.

Vzorky jsme zahřívali na různé teploty, od 300 °C do 400 °C, kde každý krok byl po 25 °C. Všechny vzorky jsme opět změřili pomocí MS a výsledky tohoto měření jsme porovnali i s měřením na XRD.

Pro vzorek K02 je výsledek MS na obrázku 15.



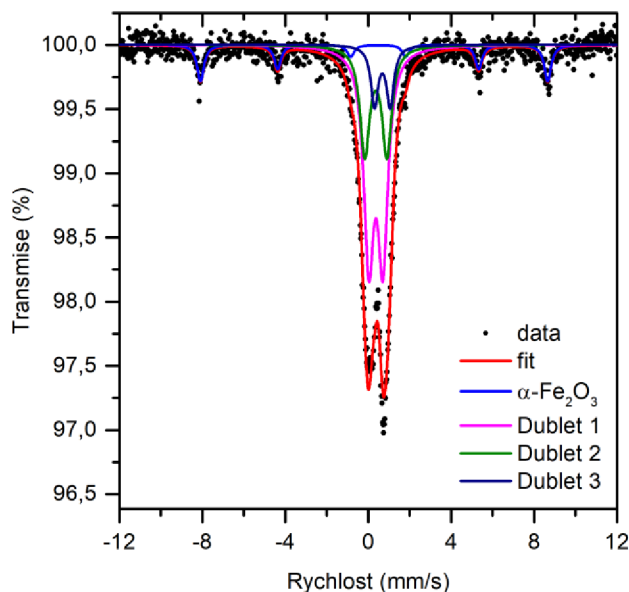
Obrázek 15 – MS vzorku K02.

Spektrum obsahuje dva dublety. První dublet má izomerní posun 0,37 mm/s a kvadrupólové štěpení 0,75 mm/s a druhý dublet má izomerní posun 0,67 mm/s a kvadrupólové štěpení 0,77 mm/s. Všechny MS parametry se nachází v tabulce 9.

První dublet náleží β -Fe₂O₃ (fitován pouze jedním dubletem) a druhý sloučenině s Fe³⁺ který pravděpodobně opět náleží podvojnému síranu. Dle výsledků z MS by se po dekantaci mohlo jednat o čistý β -Fe₂O₃, ale po porovnání s výsledky XRD (Obrázek 18b), kde již vidíme nepatrné stopy hematitu, můžeme tvrdit, že se o čistý β -Fe₂O₃ nejedná.

Vzorek K03, kde jsme teplotu zvýšili ze 300°C na 325°C má stejné MS jako předchozí vzorek K02. Má opět dva dublety se stejnými parametry a výsledek XRD také obsahuje již malé množství α -Fe₂O₃. Konkrétní hodnoty hyperjemných parametrů jsou v tabulce 9.

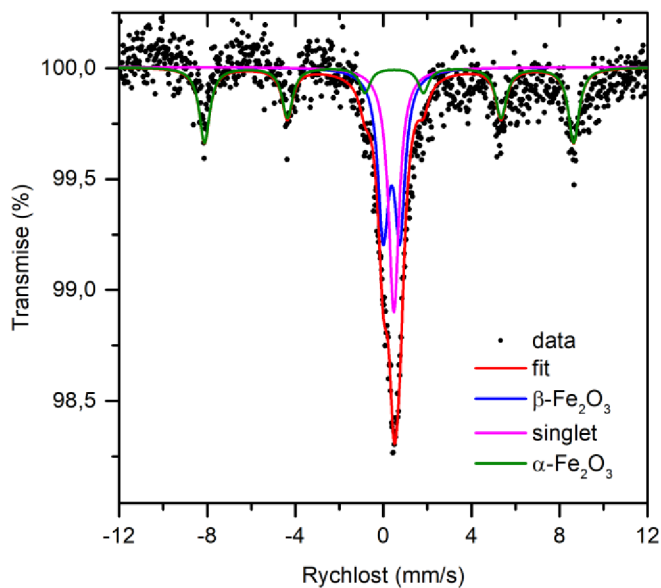
Od vzorku K04 již v MS vidíme i sextet náležící hematitu (Obrázek 16).



Obrázek 16 – MS vzorku K04.

Spektrum se skládá ze tří dubletů a jednoho sextetu. První dublet má izomerní posun 0,37 mm/s a kvadrupólové štěpení 0,68 mm/s. Druhý dublet má izomerní posun 0,37 mm/s a kvadrupólové štěpení 1,07 mm/s. Třetí dublet má izomerní posun 0,68 mm/s a kvadrupólové štěpení 0,75 mm/s. Co se týče sextetu, tak ten má izomerní posun 0,38 mm/s, kvadrupólové štěpení -0,20 a magnetické pole 52 T. První dva dublety odpovídají $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sextet odpovídá hematitu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Poslední dublet opět náleží Fe^{3+} a jedná se o stejný podvojný síran jako u předchozích dvou vzorků. Konkrétní hodnoty hyperjemných parametrů jsou v tabulce 9.

Vzorky K05 a K06 mají opět stejná MS. Výsledné spektrum pro vzorek K06, tedy vzorek kalcinovaný při teplotě 400 °C, je na obrázku 17.



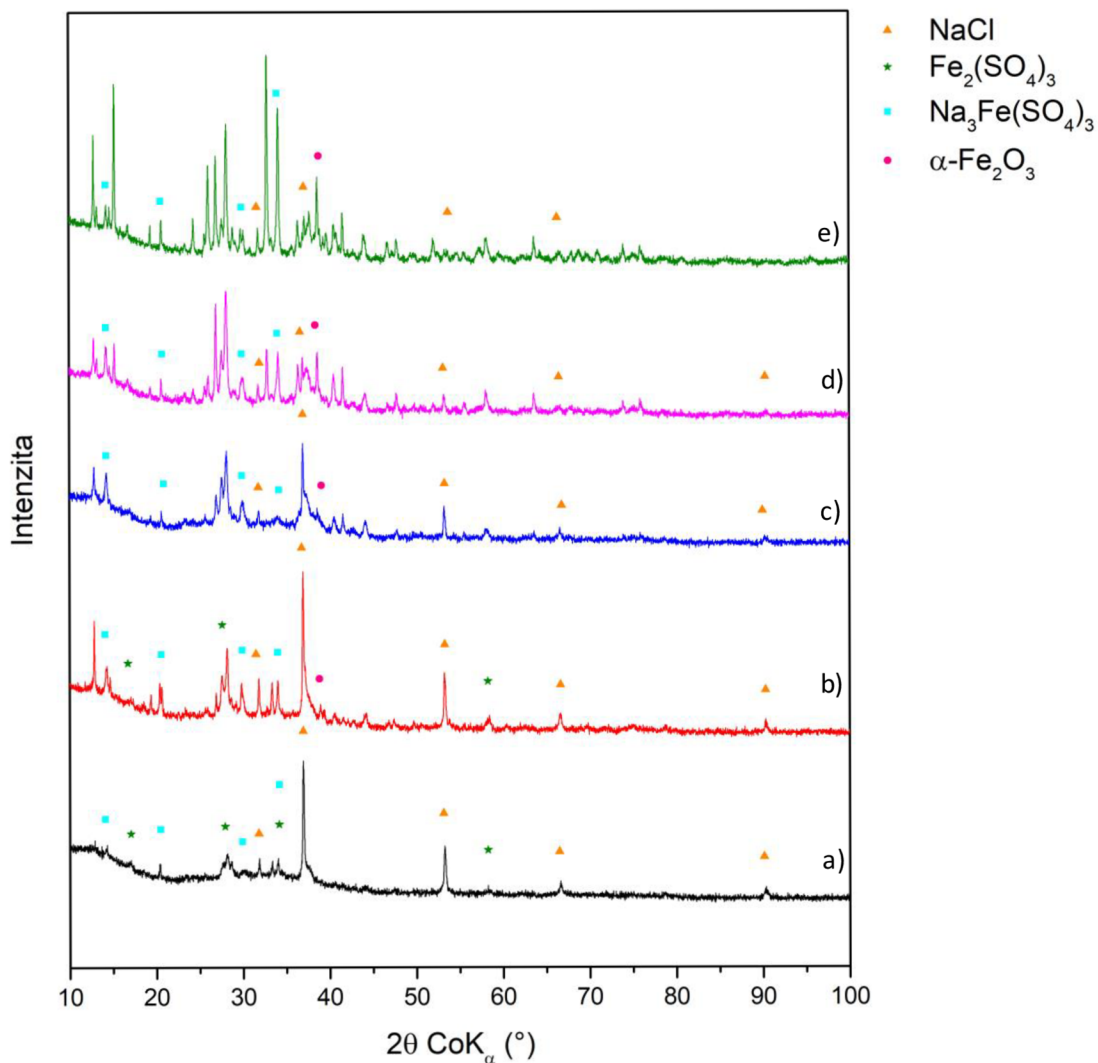
Obrázek 17 – MS vzorku K06

Oba vzorky se skládají z dubletu, sextetu a singletu. Dublet má izomerní posun 0,37 mm/s a kvadrupólové štěpení 0,75 mm/s. Sextet má izomerní posun 0,38 mm/s, kvadrupólové štěpení -0,23 mm/s a magnetické pole 52 T. Jednotlivé MS parametry jsou v tabulce 9. Singlet má izomerní posun 0,47 mm/s. Dublet patří β - Fe_2O_3 , sextet patří α - Fe_2O_3 a singlet dle parametrů patří původnímu prekurzoru $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Tabulka 9 – Hyperjmené parametry pro jednotlivé vzorky

Vzorek	Fáze	Komponenta	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	RA (%)
K01	-	Dublet	0,41	1,10	-	92
	-	Dublet	1,26	2,54	-	18
K02	β -Fe ₂ O ₃	Dublet	0,37	0,75	-	75
	Fe ³⁺	Dublet	0,68	0,77	-	25
K03	β -Fe ₂ O ₃	Dublet	0,37	0,75	-	78
	Fe ³⁺	Dublet	0,68	0,77	-	22
K04	β -Fe ₂ O ₃	Dublet	0,37	0,68	-	51
	β -Fe ₂ O ₃	Dublet	0,37	1,07	-	26
	Fe ³⁺	Dublet	0,68	0,75	-	11
	α -Fe ₂ O ₃	Sextet	0,38	-0,20	52	12
K05	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Singlet	0,51	-	-	21
	β -Fe ₂ O ₃	Dublet	0,37	0,75	-	52
	α -Fe ₂ O ₃	Sextet	0,38	-0,20	52	27
K06	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Singlet	0,47	-	-	28
	β -Fe ₂ O ₃	Dublet	0,37	0,75	-	37
	α -Fe ₂ O ₃	Sextet	0,38	-0,23	52	35

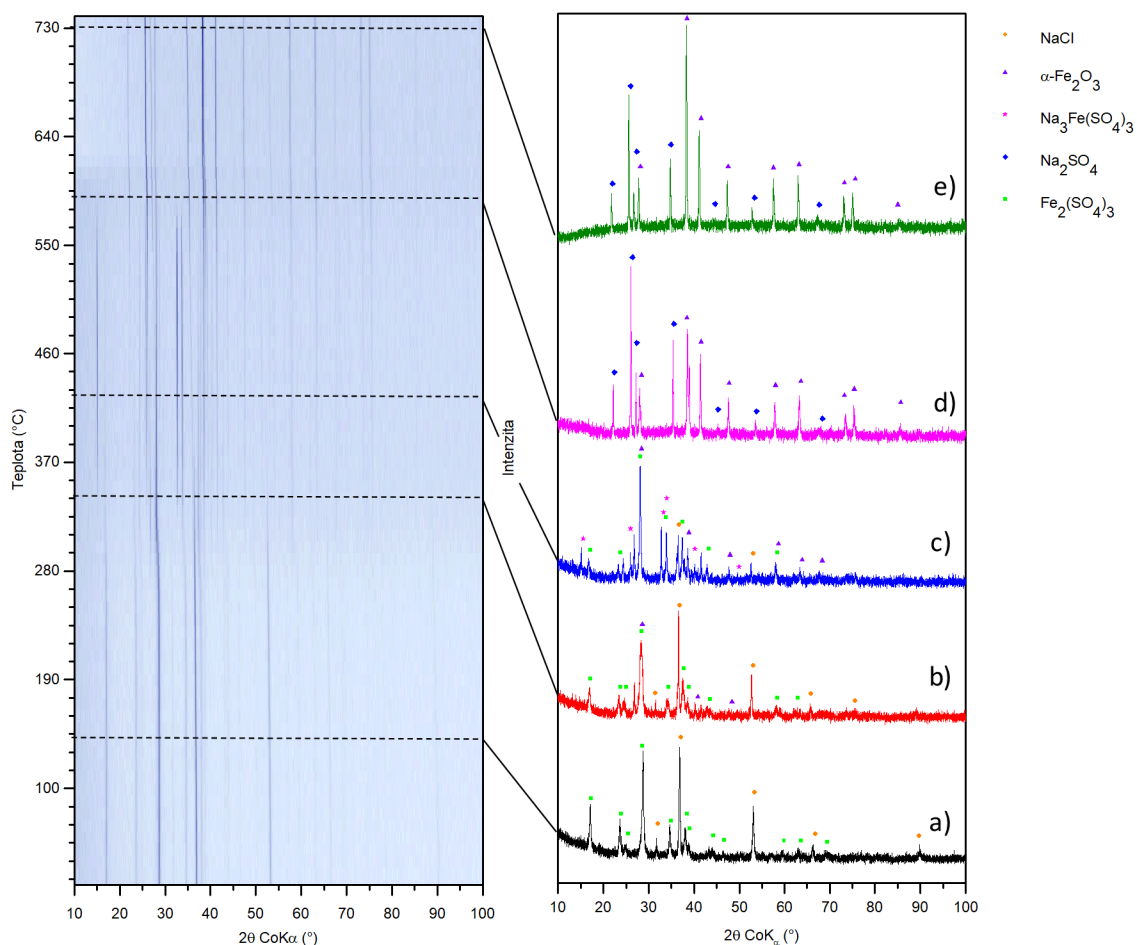
Na obrázku 18 jsou jednotlivé XRD záznamy vzorků K01 až K06 s označenými difrakčními čarami.



Obrázek 18 – Difrakční záznamy pro vzorku K01 až K06 (a – e)

Jelikož byly vzorky měřeny ještě před dekantací, tak bylo v záznamu složitější určit jednotlivé sloučeniny, ale hematit se nám v difrakčním záznamu objevuje již u vzorku K02 (Obrázek 18b). Takže ani z jednoho vzorku jsme nezískali čistý $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Zvoleným postupem jsme nenašli optimální podmínky pro přípravu čistého $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a proto jsme smíchané prekurzory $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a NaCl v poměru 1:3, změřili pomocí *in-situ* XRD. Zvolili jsme teploty od 30 °C do 740 °C. Teplota narůstala po 10 °C, kdy pro každou teplotu máme jeden difrakční záznam. Výslednou teplotní mapu a vybrané difrakční záznamy můžeme vidět na obrázku 19.



Obrázek 19 – Teplotní mapa XRD práškové difrakce vzorku K07 (vlevo) a vybrané difrakční záznamy pro teploty a) 150 °C, b) 340 °C, c) 420 °C, d) 600 °C, e) 730 °C (vpravo).

Pro několik vybraných teplot jsme vyhodnotili XRD difrakční záznamy a určili jsme složení při dané teplotě.

Při zahřívání prekurzoru došlo k několika transformacím. Okolo teploty 340 °C dochází k první transformaci, kdy kromě prekurzorů $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a NaCl můžeme ve vzorku identifikovat i podvojný síran $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ a hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Další teplotní transformaci pozorujeme okolo teploty 560 °C, kde následně přestáváme pozorovat podvojný síran $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ a ve vzorku se nachází pouze hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a síran sodný Na_2SO_4 .

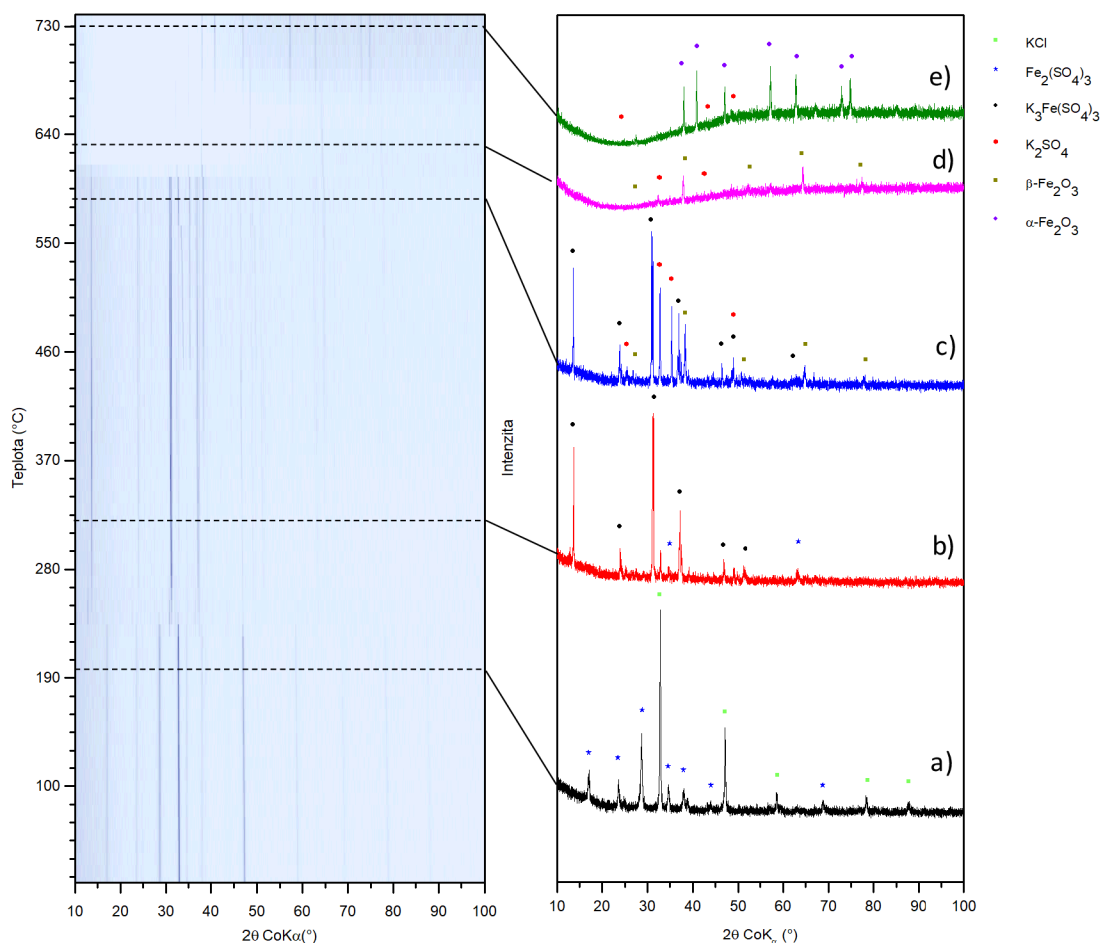
Hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve vzorku v malém množství pozorujeme již při teplotě 350 °C, zatímco $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se na teplotních záznamech nepodařilo identifikovat vůbec. Vzhledem k těmto výsledkům, tedy, že se tam objevuje hematit již při nízkých teplotách, jsme

hledali jiný postup přípravy, a nakonec jsme se rozhodli zvolit jiný prekurzor. Tento postup je popsán v následující kapitole.

3.2 Reakce v pevné fázi mezi $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a KCl

V rámci optimalizace jsme vyměnili NaCl za KCl (chlorid draselný). KCl jsme zvolili z toho důvodu, že draslík se v periodické soustavě prvků nachází přímo pod sodíkem a na rozdíl od sodíku by měl být draslík stabilnější. Tyto dvě sloučeniny mají velmi podobné vlastnosti a tvoří podobné sírany. [28] Smíchali jsme $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a KCl v molárním poměru 1:3 a výslednou směs jsme změřili pomocí *in-situ* XRD, abychom z teplotní mapy určili nejvhodnější podmínky kalcinace.

Měření probíhalo v rozmezí od 30 °C do 740 °C, kde se teplota zvyšovala opět o 10 °C. Výslednou teplotní mapu a vybrané difrakční záznamy můžeme vidět na obrázku 20.



Obrázek 20 - Teplotní mapa XRD práškové difrakce vzorku K08 (vlevo) a vybrané difrakční záznamy pro teploty a) 200 °C, b) 330 °C, c) 600 °C, d) 630 °C, e) 730 °C (vpravo).

První vybraný difrakční záznam (Obrázek 20a) je měřený při teplotě 200 °C a ve spektru identifikujeme pouze prekurzory, KCl a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. K první transformaci dochází dříve jako v předchozím případě a to při ~240 °C. Po této transformaci se nám již plně přetransformoval KCl a dále se již ve vzorku nenachází.

Další vybraný záznam (Obrázek 20b) je měřen při teplotě 330 °C a nově tam můžeme identifikovat podvojný síran $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, který se ve vzorku nachází až do druhé teplotní transformace.

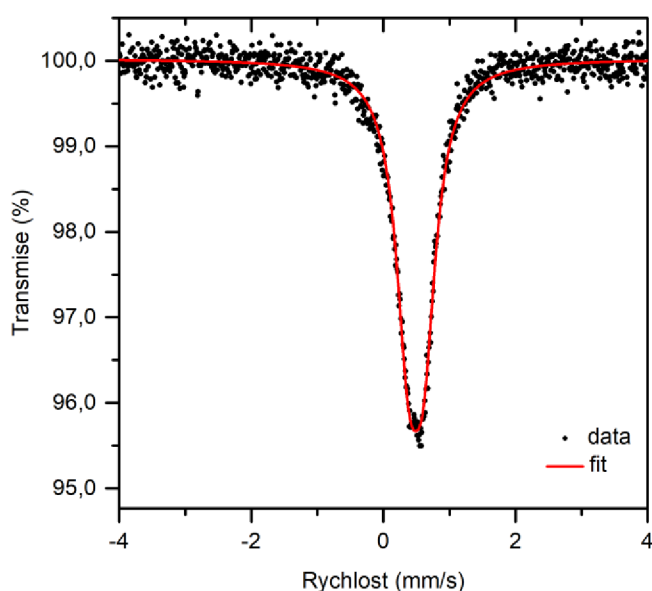
Třetí difrakční záznam (Obrázek 20c) je měřen při teplotě 600 °C, tedy kousek před druhou transformací, která probíhá při teplotě ~ 640 °C. V tomto záznamu již identifikujeme $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a K_2SO_4 .

Další difrakční záznam (Obrázek 20d) je měřen při teplotě 630 °C. V tomto záznamu jsme identifikovali pouze pár difrakčních čar, jelikož záznam není moc kvalitní. Při této teplotě se tam už nenachází ani jeden z prekurzorů a identifikujeme jen $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a K_2SO_4 .

Poslední difrakční záznam (Obrázek 20e) je zvolen u teploty 730 °C. Při této teplotě ve vzorku převažuje hematit a v nepatrném množství i K_2SO_4 . Nízká kvalita záznamu d) a e) by mohla být zapříčiněna nedostatečným rozemletím vzorku před začátkem měření.

Díky teplotní mapě jsme si ověřili, že při použití KCl místo NaCl je směs teplotně stabilnější. Hematit tam vzniká až při teplotách nad 630 °C a $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se ve směsi nachází přibližně od 400 °C do 630 °C. Dle těchto výsledků jsme připravili několik vzorků s teplotami kalcinace od 250 °C do 625 °C, abychom určili teploty při kterých jsme schopni připravit čistý $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

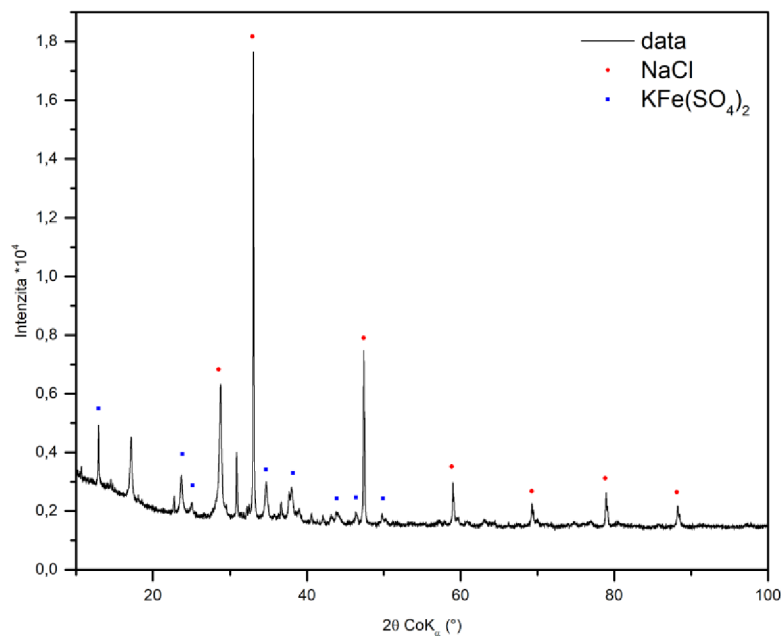
Nejprve jsme připravili vzorky K09 a K10, tedy vzorky kalcinované při teplotě 250 °C a 325 °C. Výsledná MS jsou na obrázku 21 a obrázku 23.



Obrázek 21 – MS vzorku K09.

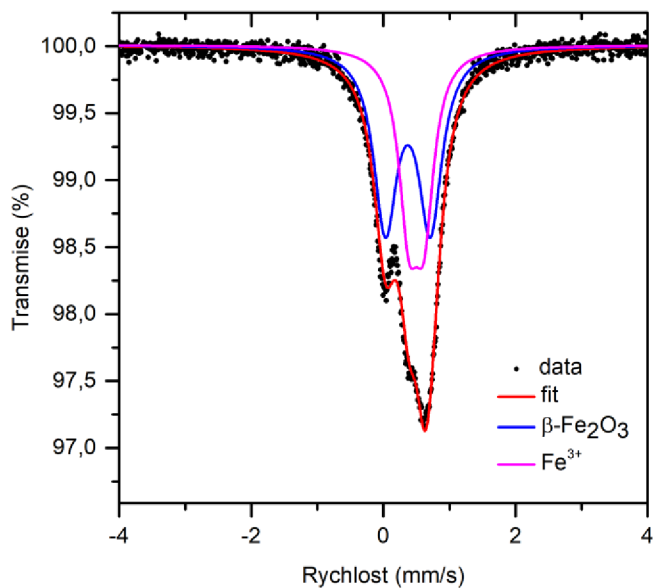
Spektrum vzorku K09 je tvořeno pouze jedním dubletem, kde izomerní posun je 0,49 mm/s a kvadrupólové štěpení je 0,23 mm/s. Tyto parametry odpovídají síranu

draselno-železitému $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$. Všechny hyperjemné parametry jsou vypsány v tabulce 10.



Obrázek 22 – Difrakční záznam vzorku K09.

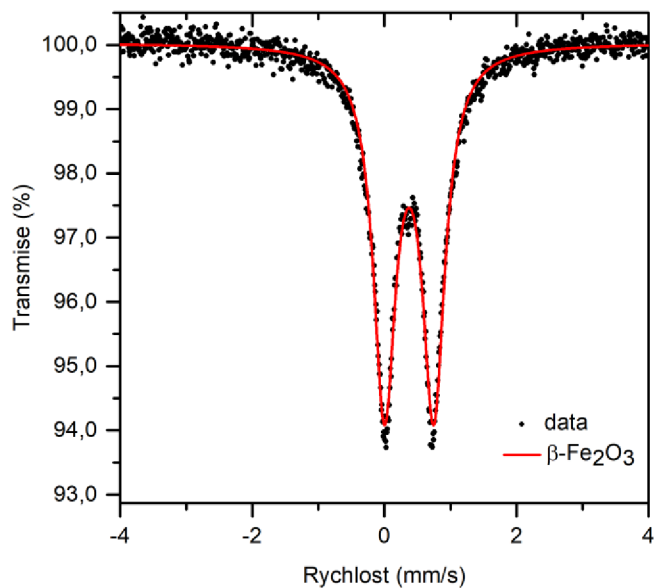
Vzorek K09 byl změřen i na XRD (Obrázek 22), kde jsme si potvrdili výsledky z MS, tedy že se ve vzorku nachází $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ a poté ještě jeden z prekurzorů NaCl.



Obrázek 23 – MS vzorku K10.

Spektrum vzorku K10 (Obrázek 23) je tvořeno dvěma dublety. První dublet má izomerní posun 0,37 mm/s a kvadrupólové štěpení 0,68 mm/s a druhý dublet má izomerní posun 0,50 mm/s a kvadrupólové štěpení 0,23 mm/s. Co se týče prvního dubletu, tak ten náleží $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a druhý odpovídá trojmocnému železu, dle literatury je to opět síranu draselno-železitému $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$. Všechny hyperjemné parametry jsou uvedeny v tabulce 10.

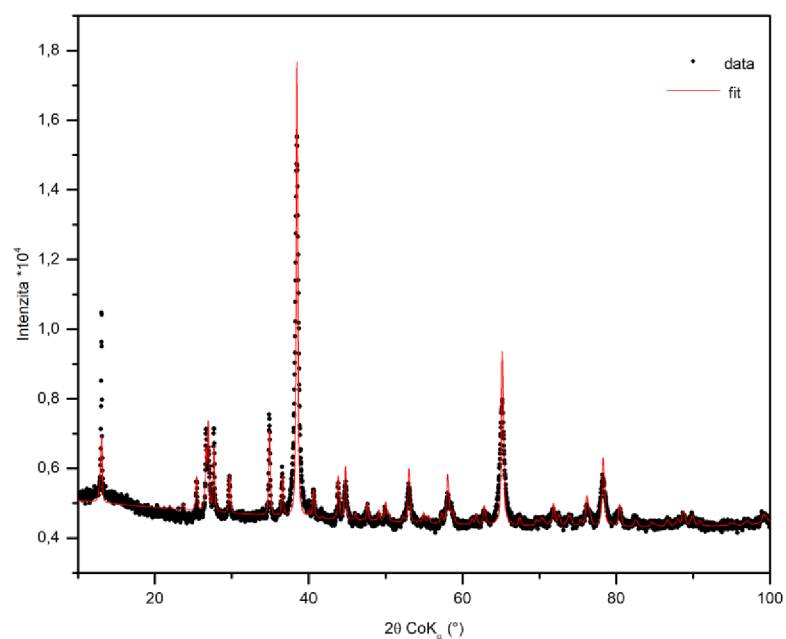
U vzorku K11 jsme teplotu kalcinace zvolili tak, abychom ve výsledku dostali již čistý $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tento vzorek jsme po kalcinaci i dekantovali, abychom vymyli podvojně sírany, které kalcinací vznikají. Výsledné MS můžeme vidět na obrázku 24.



Obrázek 24 – MS vzorku K11.

Spektrum se skládá pouze z dubletu s izomerním posunem 0,37 mm/s a kvadrupólovým štěpením 0,75 mm/s. Tyto parametry odpovídají $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (pro zjednodušení byl $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fitován pouze tímto jedním dubletem). Všechny hyperjemné parametry jsou v tabulce 10.

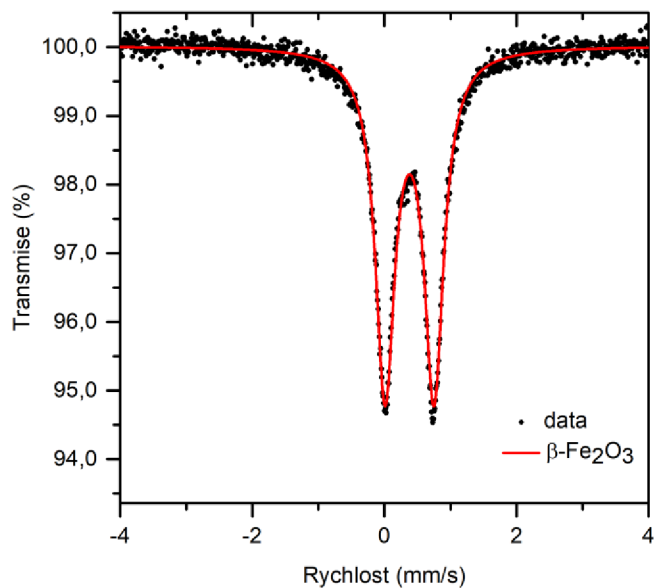
Abychom si ověřili čistotu provedli jsme i XRD (Obrázek 25).



Obrázek 25 – Difrakční záznam vzorku K11.

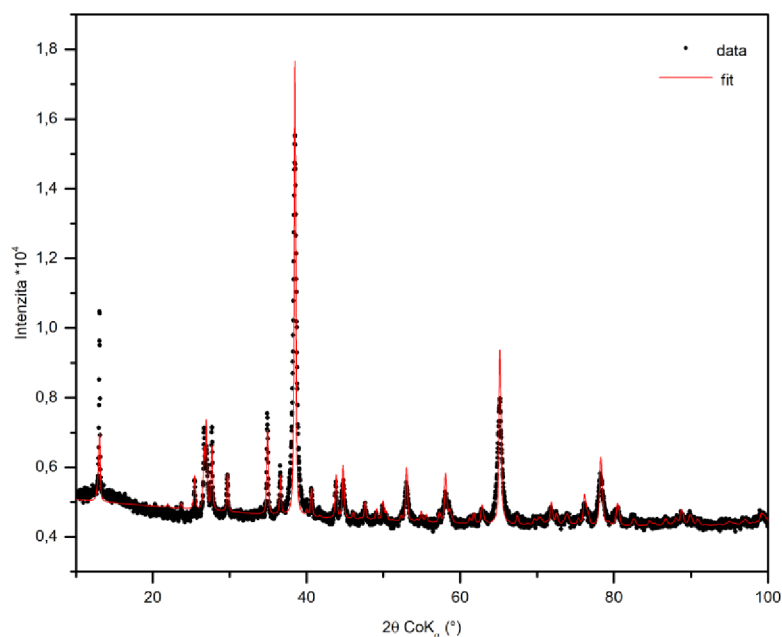
V programu Maud jsme provedli Ritvioldovu analýzu a výsledný fit se skládá ze dvou sloučenin. Difrakční záznam z 70 % odpovídá β - Fe_2O_3 a z 30 % $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$. Tento síran je rozpustný ve vodě a případnou delší dekantací, bychom měli být schopni získat čistý β - Fe_2O_3 .

Další vzorek K13 jsme kalcinovali při teplotě 500 °C a opět jsme změřili MS (Obrázek 26) a XRD (Obrázek 27).



Obrázek 26 – MS vzorku K13.

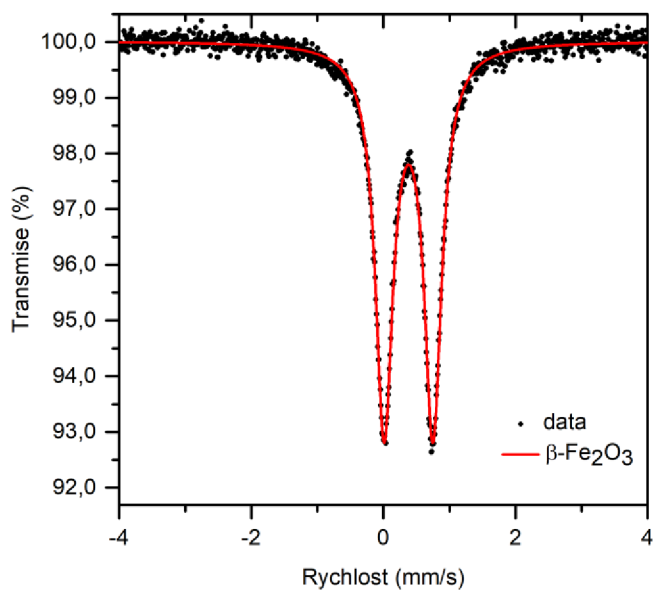
I v tomto případě se spektrum skládá pouze z jednoho dubletu. Izomerní posun je 0,38 mm/s a kvadrupólové štěpení 0,74 mm/s. Parametry jsou velmi podobné předchozímu vzorku a opět odpovídají $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (pro zjednodušení byl $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fitován pouze tímto jedním dubletem). Hyperjemné parametry se nachází v tabulce 10.



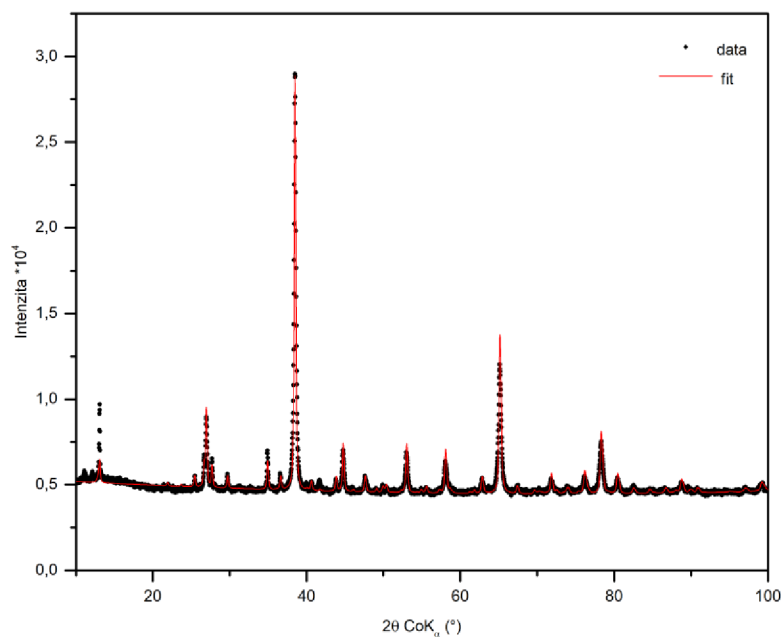
Obrázek 27 – Difrakční záznam vzorku K13.

Pokud se podíváme na výsledky XRD, tak součástí výsledného fitu je opět $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, který tam je v množství 76 % a $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ v množství 24 %.

Další vzorek, kde jsme získali čistý $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (pro zjednodušení byl $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fitován pouze tímto jedním dubletem), byl vzorek K14, zahříváný na 550 °C. Výsledné MS je na obrázku 28 a difrakční záznam je na obrázku 29.

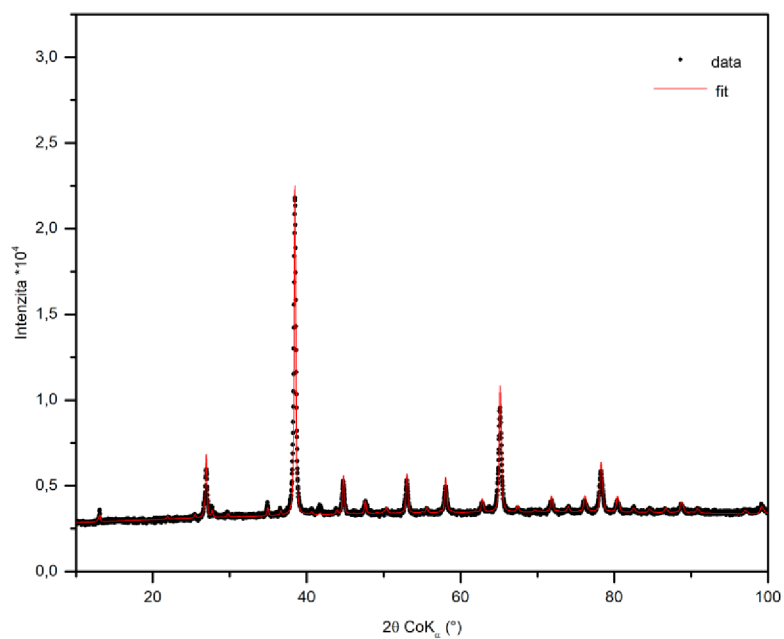


Obrázek 28 – MS vzorku K14.



Obrázek 29 – Difrakční záznam vzorku K14.

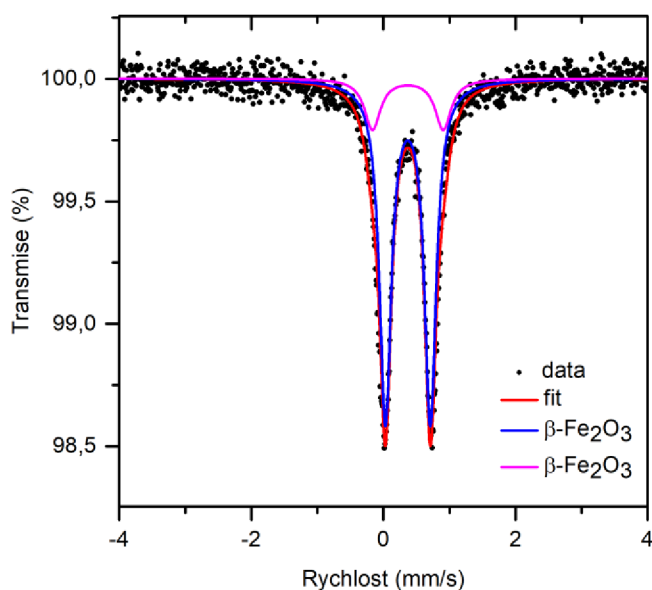
Difrakční záznam opět obsahuje $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, který tam je v množství 84 % a $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ v množství 16 %. Pro ověření, že přítomný síran je rozpustný ve vodě, jsme vzorek K14 ještě jednou dekantovali a následně jsme znovu změřili XRD (Obrázek 28).



Obrázek 30 – Difrakční záznam vzorku K14 po druhé dekantaci.

Po druhé dekantaci se poměr jednotlivých složek změnil. $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je ve vzorku z 94 % a $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ je ve vzorku z 6 %. Abychom získali čistý $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ museli bychom provést ještě jednu dekantaci, ale i přesto jsme si potvrdili, že daný síran je možné rozpustit ve vodě při dostatečně dlouhé dekantaci.

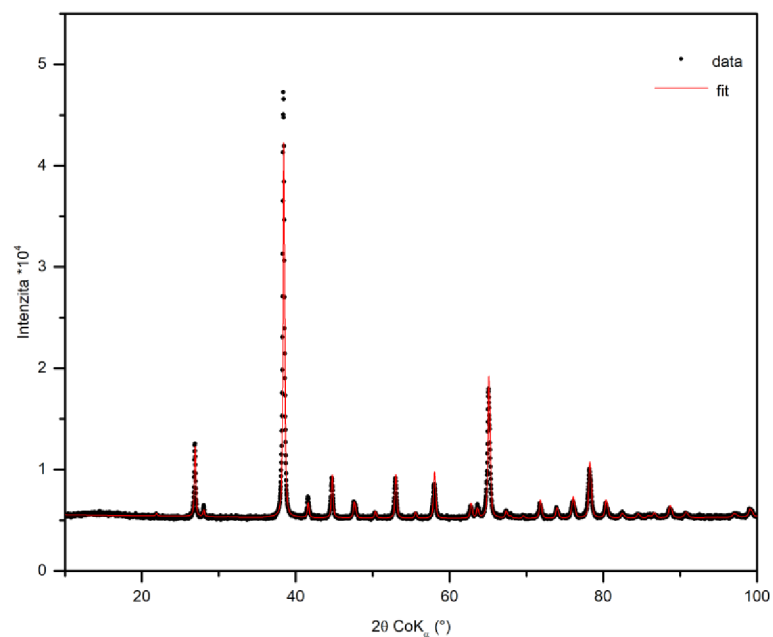
První vzorek, kde jsme schopni identifikovat $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ale už i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, je K15, tedy vzorek zahříváný na teplotě 600 °C. MS je na obrázku 31.



Obrázek 31 – MS vzorku K15.

V případě tohoto vzorku jsme spektrum nafítovali dvěma dublety. První dublet má izomerní posun 0,37 mm/s a kvadrupólové štěpení 0,68 mm/s. Druhý dublet má izomerní posun také 0,37 mm/s a kvadrupólové štěpení 1,07 mm/s. Oba tyto dublety náležejí $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, jeden b-pozici a druhý d-pozici. Hyperjemné parametry se nachází v tabulce 10.

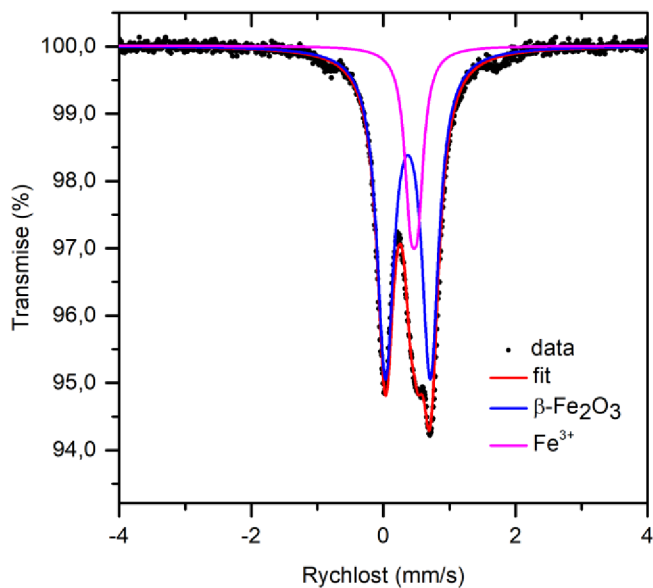
Na změřeném difrakčním záznamu (Obrázek 32), už ale i v malém množství identifikujeme hematit.



Obrázek 32 – Difrakční záznam vzorku K15.

V difrakčním záznamu identifikujeme 95 % β - Fe_2O_3 a 5 % α - Fe_2O_3 . Vzhledem k tomu, že se jedná o minimální množství, tak jsme nebyli schopni v MS identifikovat sextet patřící právě hematitu. Dle tohoto výsledku můžeme tvrdit, že právě někde kolem teploty 600 °C začíná transformace β - Fe_2O_3 na α - Fe_2O_3 .

Poslední vzorek série je K16, což je směs kalcinovaná při teplotě 625 °C. MS je na obrázku 33.



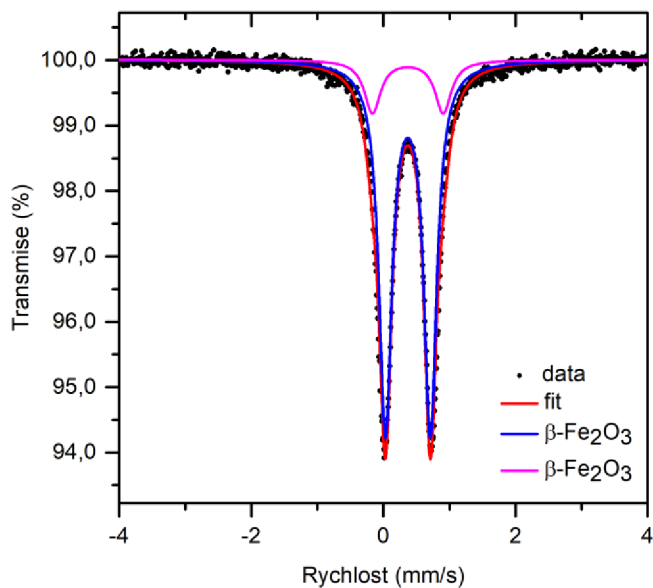
Obrázek 33 – MS vzorku K16.

Spektrum je tvořeno dvěma dublety. První dublet má izomerní posun 0,37 mm/s a kvadrupólové štěpení 0,68 mm/s. Druhý dublet má izomerní posun 0,47 mm/s a kvadrupólové štěpení 0,12 mm/s. První dublet patří $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a jelikož se jedná o vzorek, který nebyl dekantovaný, tak druhý dublet patří $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$. Při takto vysoké teplotě by se ve spektru měl již nacházet hematit, ale vzhledem k nízkému rozsahu experimentální rychlosti, jsem jej nemohl nafilovat, ale jeho třetí a čtvrtá čára je ve spektru patrná. Všechny hyperjemné parametry jsou uvedeny v tabulce 10.

Tabulka 10 – Hyperjmené parametry pro jednotlivé vzorky

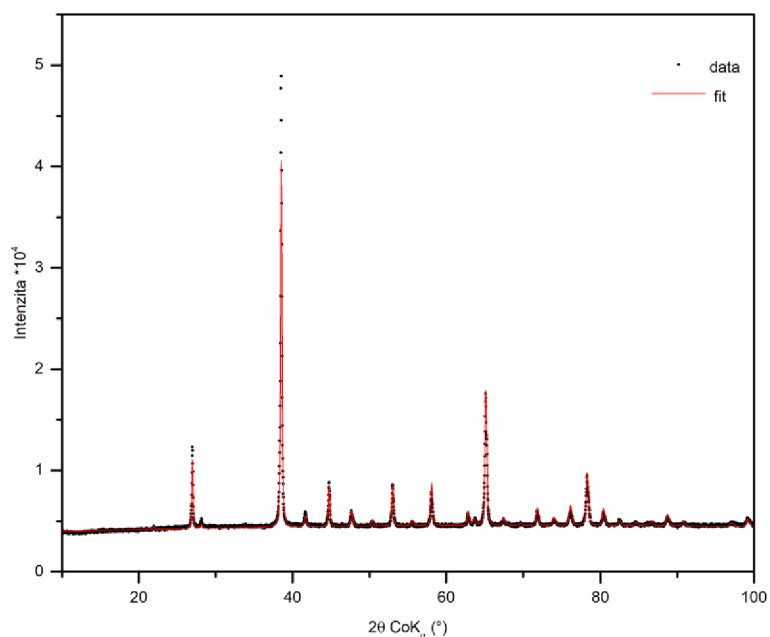
Vzorek	Fáze	Komponenta	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	RA (%)
K09	KFe(SO ₄) ₂	Dublet	0,49	0,23	-	100
K10	β -Fe ₂ O ₃	Dublet	0,37	0,68	-	57
	KFe(SO ₄) ₂	Dublet	0,50	0,23	-	43
K11	β -Fe ₂ O ₃	Dublet	0,37	0,75	-	100
K13	β -Fe ₂ O ₃	Dublet	0,38	0,74	-	100
K14	β -Fe ₂ O ₃	Dublet	0,38	0,74	-	100
K15	β -Fe ₂ O ₃	Dublet	0,37	0,68	-	83
	β -Fe ₂ O ₃	Dublet	0,37	1,07	-	17
K16	β -Fe ₂ O ₃	Dublet	0,37	0,68	-	57
	KFe(SO ₄) ₂	Dublet	0,50	0,23	-	43
K17	β -Fe ₂ O ₃	Dublet	0,37	0,68	-	85
	β -Fe ₂ O ₃	Dublet	0,37	1,07	-	15

Všechny předchozí vzorky byly v peci i s teplotním náběhem z pokojové teploty na tu, při které probíhali kalcinace. V rámci experimentu jsme i vyzkoušeli dát vzorek K17 již do vyhřáté pece. Kalcinace probíhala na stejné teplotě jako u vzorku K14, tedy 550 °C. Po vychladnutí jsme opět změřili MS (Obrázek 34) i XRD (Obrázek 35).



Obrázek 34 – MS vzorku K17.

Spektrum je fitované dvěma dublety. První dublet má izomerní posun 0,37 mm/s a kvadrupólové štěpení 0,68 mm/s. Druhý dublet má izomerní posun 0,37 mm/s a kvadrupólové štěpení 1,07 mm/s. Oba tyto dublety patří $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, b a d pozici. Všechny hyperjemné parametry jsou v tabulce 10.



Obrázek 35 – Difrakční spektrum vzorku K17.

Z XRD záznamu vidíme, že v tomto vzorku se nachází pouze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bez žádných příměsí. Na rozdíl od vzorku K14, zde neidentifikujeme žádný podvojný síran již po první dekantaci. Tento výsledek naznačuje, že jako lepší postup by bylo vkládat vzorky prekurzory již do vyhřáté pece, ale pro potvrzení bychom museli provést ještě další sérii experimentů.

Z výsledků MS a XRD jsme zjistili, že při použití KCl je proces přípravy $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mnohem stabilnější než při použití NaCl. Zjistili jsme, že čistý $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vzniká v rozmezí teplot od 400 °C do 550 °C, s tím, že nejlepších výsledků jsme dosáhli při kalcinaci na 550 °C po dobu 1 hodiny.

Závěr

Diplomová práce je zaměřena na optimalizaci přípravy β -Fe₂O₃. Jsou zde uvedeny výhody přípravy β -Fe₂O₃ při použití chloridu draselného jako prekurzoru porovnáním s přípravou s chloridem sodným.

První kapitola je věnována charakterizaci jednotlivých modifikací oxidu železitého Fe₂O₃. U každé formy je popsána krystalová struktura, hyperjemné parametry, magnetické vlastnosti a použití. V této části je také podrobněji probrán β -Fe₂O₃, jehož přípravou se tato studie zabývá. Jsou zde také představeny některé postupy přípravy z již dostupných studií a v neposlední řadě také několik možností budoucího využití této modifikace.

Druhá část práce uvádí podrobný popis přípravy jednotlivých vzorků včetně použitých chemikálií, jejich seznam a dále také charakterizační metody. Hlavní charakterizační metodou je Mössbauerova spektroskopie (MS), která je doplněná o rentgenovou práškovou difrakci (XRD).

V poslední části diplomové práce jsou získané výsledky a jejich diskuse. Je rozdělena na dvě hlavní kapitoly. První kapitola se zaměřuje na výsledky z opakování postupu přípravy již ze známých studií. Dle výsledků MS a EDX se nepodařilo připravit čistý β -Fe₂O₃ a ani in-situ XRD nám nepotvrdilo přítomnost β -Fe₂O₃. Ve druhé kapitole je představen nový postup přípravy β -Fe₂O₃, tedy termicky indukovaným rozpadem s prekurzory KCl a Fe₂(SO₄)₃. V první řadě je pomocí in-situ XRD zvolený rozsah teplot pro přípravu čistého β -Fe₂O₃ a poté jsou charakterizovány výsledky pro jednotlivé teploty pomocí MS a XRD. Výsledky ukazují, že nový postup přípravy je teplotně stabilnější a není tak citlivý na teplotní výkyvy při kalcinaci. Dle výsledků můžeme tvrdit, že čistý β -Fe₂O₃ vzniká při kalcinaci od 400 °C do 550 °C. Nejlepší podmínky kalcinace pro přípravu čisté bety jsou 550 °C po dobu 1 hodiny.

Hlavním přínosem této práce je představení nového postupu přípravy β -Fe₂O₃, kde jde tato modifikace připravit ve větším rozsahu teplot kalcinace a tím pádem je tento postup lépe zopakovatelný. Získaný čistý β -Fe₂O₃ můžeme použít v dalších aplikacích, případně jako prekurzor pro přípravu jiných vzácnějších sloučeninách železa. Všechny stanovené cíle této diplomové práce byly splněny.

Seznam použitých zkratk a symbolů

MS	Mössbauerova spektroskopie
XRD	rentgenová prášková difrakce
VESTA	Visualization for Electronic and STructural Analysis
a, b, c	mřížkové konstanty
T_M	Morinova teplota
T_N	Néelova teplota
δ	izomerní posun
ΔE_Q	kvadrupólové štěpení
B_{hf}	hyperjemné magnetické pole
RA	relativní plocha
MRI	magnetická rezonance
MAUD	Material Analysis Using Diffraction

Zdroje

- [1] Zbořil Radek, „MECHANISMUS TVORBY Fe_2O_3 PŘI TERMICKÉM ROZKLADU MEZIPRODUKTŮ KONVERZE $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ “, 1999.
- [2] Malina Ondřej, Fyzikálně-chemická charakterizace nanočásticového systému $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Physicochemical characterization of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles", 2016.
- [3] T. Danno *et al.*, „Crystal structure of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and topotactic phase transformation to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ “, *Crystal Growth and Design*, roč. 13, č. 2, s. 770–774, úno. 2013, doi: 10.1021/cg301493a.
- [4] K. Sharma Virender, Klingelhöfer Göstar, a Nishida Tetsukai, „MÖSSBAUER SPECTROSCOPY“.
- [5] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, D. Krausova, a P. Pikal, „The Role of Intermediates in the Process of Red Ferric Pigment Manufacture from $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ “, 2002.
- [6] H. S. Kim, Y. Piao, S. H. Kang, T. Hyeon, a Y. E. Sung, „Uniform hematite nanocapsules based on an anode material for lithium ion batteries“, *Electrochemistry Communications*, roč. 12, č. 3, s. 382–385, bře. 2010, doi: 10.1016/J.ELECOM.2009.12.040.
- [7] S. K. Balasingam, M. Kundu, B. Balakrishnan, H. J. Kim, A. M. Svensson, a K. Jayasayee, „Hematite microdisks as an alternative anode material for lithium-ion batteries“, *Materials Letters*, roč. 247, s. 163–166, čvc. 2019, doi: 10.1016/J.MATLET.2019.03.058.
- [8] X. Yao, C. Tang, G. Yuan, P. Cui, X. Xu, a Z. Liu, „Porous hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanorods as an anode material with enhanced rate capability in lithium-ion batteries“, *Electrochemistry Communications*, roč. 13, č. 12, s. 1439–1442, pro. 2011, doi: 10.1016/J.ELECOM.2011.09.015.
- [9] R. Zboril, M. Mashlan, a D. Petridis, „Iron(III) oxides from thermal processes-synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications“, *Chemistry of Materials*, roč. 14, č. 3, s. 969–982, 2002. doi: 10.1021/cm0111074.
- [10] J. Tuček, R. Zbořil, A. Namai, a S. I. Ohkoshi, „ $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling“, *Chemistry of Materials*, roč. 22, č. 24, s. 6483–6505, pro. 28, 2010. doi: 10.1021/cm101967h.
- [11] M. Gich *et al.*, „Magnetoelectric coupling in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles“, *Nanotechnology*, roč. 17, č. 3, s. 687–691, únor 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/3/012.

- [12] M. Gich *et al.*, „Epitaxial stabilization of ϵ -Fe₂O₃ (001) thin films on SrTiO₃ (111)“, *Applied Physics Letters*, roč. 96, č. 11, s. 112508, bř. 2010, doi: 10.1063/1.3360217.
- [13] R. Zboril, M. Mashlan, V. Papaefthymiou, a G. Hadjipanayis, „Thermal decomposition of Fe₂(SO₄)₃: Demonstration of Fe₂O₃ polymorphism“, in *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, bř. 2003, roč. 255, č. 3, s. 413–417. doi: 10.1023/A:1022543323651.
- [14] Y. Ikeda, M. Takano, a Y. Barmo, „Formation Mechanism of Needle-like α -Fe₂O₃ Particles Grown Along the c Axis and Characterization of Precursorily Formed β -Fe₂O₃“, 1986.
- [15] R. Zboril, M. Mashlan, R. Zboril, a D. Krausova, „Mechanism of solid-state oxidation of FeSO₄ · H₂O: model of simultaneous reactions Relationship between defects and magnetism on ferrites“, 2001. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/251291348>
- [16] N. Zhang, Y. Guo, X. Wang, S. Zhang, Z. Li, a Z. Zou, „A beta-Fe₂O₃ nanoparticle-assembled film for photoelectrochemical water splitting“, *Dalton Transactions*, roč. 46, č. 32, s. 10673–10677, 2017, doi: 10.1039/c7dt00900c.
- [17] C. W. Lee, K. W. Lee, a J. S. Lee, „Optoelectronic properties of β -Fe₂O₃ hollow nanoparticles“, *Materials Letters*, roč. 62, č. 17–18, s. 2664–2666, čer. 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2008.01.008.
- [18] K. C. Christoforidis, T. Montini, E. Bontempi, S. Zafeirotos, J. J. D. Jaén, a P. Fornasiero, „Synthesis and photocatalytic application of visible-light active β -Fe₂O₃/g-C₃N₄ hybrid nanocomposites“, *Applied Catalysis B: Environmental*, roč. 187, s. 171–180, čer. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.01.013.
- [19] M. M. Rahman, A. Jamal, S. B. Khan, a M. Faisal, „Fabrication of chloroform sensor based on hydrothermally prepared low-dimensional β -Fe₂O₃ nanoparticles“, *Superlattices and Microstructures*, roč. 50, č. 4, s. 369–376, říj. 2011, doi: 10.1016/j.spmi.2011.07.016.
- [20] Carbolite Gero, „HTR 1100“. Dostupné z: <https://www.carbolite-gero.com/products/tube-furnace-range/rotary-tube-furnaces/>
- [21] DOMEL, „Millmix 20“. Dostupné z: <https://www.domel.com/product/millmix-20-43>
- [22] LAC, „Ht40P“. Dostupné z: <https://www.lac.cz/cs/pece-a-susarny/servis/regulatory-a-navody-k-regulatorum/ht40p>
- [23] Z. Klencsár, E. Kuzmann, A. Vértes, J. Radioanal. Nucl. Chem. 1996, 210, 105–118.
- [24] P. Novak, A. Stejskal, J. Kopp, V. Prochazka, V. Vrba, „OLTWINS,“ dostupné z: <http://mossbauer.upol.cz/>, 2021.

- [25] "MAUD: Materials Analysis Using Diffraction," dostupné z: <http://maud.radiographema.eu/>, 2021.
- [26] BRUKER, D8 Advance diffractometer. Dostupné z: <https://www.bruker.com>
- [27] R. Zboril I, M. Mashlan, a A. D. Krausova, „THE MECHANISM OF γ - Fe_2O_3 FORMATION BY SOLID-STATE REACTION BETWEEN NaCl AND $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ", 1999.
- [28] „Potassium Chloride", *Britannica*. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/potassium-chloride>