

## SUMMARY

This bachelor thesis is devoted to characterization and thermal decomposition of Prussian Blue,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ . In the introduction part, there is literature overview concerning the thermal decomposition and characterization of the Prussian Blue precursor. The result section is divided to three parts, each one describes a different approach to the study of the mechanism of thermally induced decomposition of Prussian Blue in inert atmosphere. The first approach concerns the decomposition in nitrogen atmosphere at 640 °C, 800 °C and 1000 °C. The second case deals with experiments in argon atmosphere at 400 °C, 670 °C and 1000 °C. Finally, the third approach utilizes „in-situ“ high temperature X-ray powder diffraction in nitrogen atmosphere at the temperature range from 60 °C to 900 °C.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy, X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy were used to understand the decomposition mechanism from room temperature to 1000 °C.

### Seznam zkratk a symbolů

MS	Mössbauerova spektroskopie
XRD	Rentgenová prášková difrakce
RTG	Rentgenový
TGA	Termogravimetrie
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
RT	Room Temperature – pokojová teplota
$A$	Relativní plocha subspectra v Mössbauerově spektru
$B$	Vnitřní magnetické pole
$IS$	Izomerní posun
$QS$	Kvadrupólové štěpení
$\varepsilon_Q$	Kvadrupólový posun

## 1. ÚVOD A CÍLE PRÁCE

Sloučenina  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , hexakynoželeznan železitý, se objevuje v literatuře pod mnoha názvy. Nejčastěji se označuje jako Berlínská modř v češtině, Prussian blue v angličtině a Berliner blau v němčině. V literatuře však můžeme najít i další „alternativní“ názvy jako jsou Parisian blue (Pařížská modř) používaná v malířství, dále Berlinish blau (Berlínská modř) nebo Preussisch blau (Pruská modř) [1,2].

Berlínská modř byla pravděpodobně objevena kolem roku 1706 berlínským malířem Johannem Jacobem Diesbachem. Při vaření hovězí krve v silně zásaditém médiu získal roztok modrého zbarvení – později označovaný jako Berlínská modř. Hexakynoželeznan železitý je považován za první synteticky vyrobenou sloučeninu [1].

Berlínská modř se získávala žiháním sražené krve. Z čehož vznikne žlutá krevní sůl  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  - hexakynoželeznan draselný, která je poté srážena pyritovými výluhy ( $\text{Fe}^{3+}$ ) [3].

V roce 1885 Berlínská modř přispěla k objasnění nepravosti Rukopisů Královédvorského a Zelenohorského v Českých Zemích. Důkladná expertíza rukopisů odhalila na iniciále „N“ Berlínskou modř (Obr. 1), která je známá z počátku 18. století, což je v rozporu s udávaným stářím rukopisu Královédvorského z 13. století a rukopisu Zelenohorského z 9. století [4].



Obr. 1: Iniciála „N“ na Rukopisu Královédvorském [5].

V roce 1928 D. Davidson a L. A. Welo jako první publikovali práci o magnetických vlastnostech Berlínské modři [6].

***Cílem této práce je:***

1. Rozkládat Berlínskou modř v prostředí termické analýzy v inertní atmosféře. Experimenty budou realizovány tak, že nejprve bude vzorek Berlínské modři žhán do 1000 °C a poté podle záznamu termogravimetrické křivky budou určeny teploty, ve kterých dochází ke změně trendu křivky (např.: bod před platem, nejnižší bod křivky, apod.).
2. Charakterizace vzorků připravených tepelným rozkladem v inertní atmosféře pomocí MS a XRD.
3. Popsat souhrnný mechanismus tepelného rozkladu Berlínské modři v inertní atmosféře.
4. Ověřit možnost aplikace připravených materiálů: syntéza nanočástic elementárního železa obalených karbidovou slupkou.

## 2. LITERÁRNÍ DATA O BERLÍNSKÉ MODŘI A JEJÍ TEPELNÉ STABILITĚ

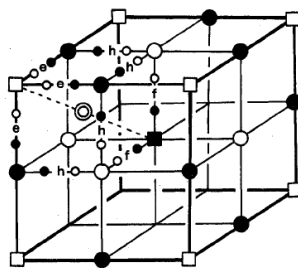
### 2.1. Berlínská modř a její tepelná stabilita

V minulosti bylo provedeno mnoho studií zaměřených na chování Berlínské modři a jejích různých modifikací za různých fyzikálních a chemických podmínek. Žádná se však nevěnovala tepelnému rozkladu Berlínské modři v inertní atmosféře.

Mechanismus oxidativní tepelné dekompozice Berlínské modři na vzduchu v závislosti na teplotě a velikosti částic prekursoru byl studován autory publikace [7]. Ke studiu byly použity dva vzorky Berlínské modři připravené dvěma různými cestami, „mokrou“ (vhodným zředěním roztoku hexakynoželeznatanu draselného ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ) a přidáním do roztoku chloridu železitého ( $FeCl_3$ )) a „suchou“ (tepelným rozkladem hexakynoželeznatanu amonného na vzduchu při teplotě 160 °C). Vzorky Berlínské modři, které se podstatně lišily ve velikosti nanočástic, byly izotermicky zahřívány při 250 °C a 350 °C. Při teplotě 250 °C byl potvrzen vznik amorfního  $Fe_2O_3$  s velikostí částic od 1 do 4 nm. Přitom rozklad menších částic Berlínské modři vedl k tvorbě menších částic amorfního  $Fe_2O_3$  a naopak. Při teplotě 350 °C byly identifikovány  $\beta$ - $Fe_2O_3$  s kubickou krystalovou mříží a  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ .

Další práce [8] se věnuje tepelnému rozkladu modifikované Berlínské modři – typu  $Fe[Fe(CN)_5NO]$ . Vzorek byl zahříván ve vakuu při 200 °C, 300 °C a 350 °C. Původní sloučenina se kolem 270 °C transformuje na  $Fe[Fe(CN)_5]$  a při 350 °C přechází na produkt s pravděpodobným chemickým vzorcem:  $Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_4]$  – tato sloučenina obsahuje zároveň vysokospinové a nízko-spinové dvojmocné železo.

Studiem krystalové struktury Berlínské modři se také zabýval H. J. Buser se svým týmem [9]. Z jejich práce vyplývá, že krystalová struktura Berlínské modři je kubická s pravidelně se opakujícími vakancemi, do kterých se může zabudovávat krystalová voda (Obr. 2).



Obr.2: Krystalová struktura Berlínské modři [9].

□ a ○ označují atomy železa  $\text{Fe}^{\text{III}}$  v odlišných koordinacích, ■ a ● jsou atomy železa  $\text{Fe}^{\text{II}}$  v různých koordinacích, ⊙ je atom kyslíku O, ● je atom uhlíku C a ⊙ je atom dusíku N nebo atom kyslíku O. Podrobněji vysvětleno v [9].

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ METODY PRO STUDIUM TEPELNÉHO ROZKLADU BERLÍNSKÉ MODŘI

#### 3.1. Termická analýza

Termická analýza sleduje kvantitativní změnu (přírůstek, úbytek) hmotnosti vzorku. Označuje se tak dynamický proces, kdy se zaznamenává hmotnost vzorku v závislosti na teplotě, jejíž růst je nastavitelný [10]. Tato metoda neumožňuje přímé pozorování fázového složení vzorku, kvalitativní studium přechodů během zahřívání a ochlazování je tak značně limitováno.

Důležitou součástí přístroje jsou tzv. termováhy, jejichž přesnost a citlivost je pro tuto metodu nezbytná. V současnosti jsou založeny na kompenzačním principu, tj. změna hmotnosti vzorku je elektromagneticky vyrovnávána.

Výstupem z termické analýzy je termogravimetrická křivka, která uvádí okamžitou hmotnost vzorku v závislosti na teplotě nebo na čase. Z výsledné křivky lze analyzovat, při které teplotě dochází ke studované přeměně vzorku. K interpretaci výsledků měření přispívá i první derivace termogravimetrické křivky (zaznamenávají pouze některé přístroje), která umožňuje lepší rozlišení jednotlivých, zejména překrývajících se procesů.

Průběh termogravimetrické křivky ovlivňuje několik podstatných faktorů:

1. **Vlastnosti přístroje** (jeho konstrukce, materiály použité k výrobě)
2. **Vlastní experiment** (rychlost ohřevu, použitá atmosféra a proudění plynu, přenos tepla)
3. **Fyzikální a chemické vlastnosti vzorku** (hmotnost, velikost a tvar částic, způsob úpravy)

### 3.1.1. Termická analýza v dusíkové atmosféře

Termogravimetrie (TGA) v dusíkové atmosféře byla prováděna na přístroji THASS XP-10. Pro TGA umožňuje přístroj rozsah RT až 1000°C s nastavitelným průtokem plynu [11].

### 3.1.2. Termická analýza v argonové atmosféře

Termická analýza byla prováděna na zařízení STA 449 C od firmy Netzsch, které umožňuje simultánně zaznamenávat termogravimetrickou analýzu (TGA) a diferenciální skenovací kalorimetrii (DSC). Vzorky byly dynamicky zahřívány od 25°C do 1000°C s použitím vzduchové nebo argonové atmosféry (obě s průtokem 30 ml/min) při nárůstu teploty 10°C/min [12].

## 3.2. Mössbauerova spektroskopie

Jev bezodrazové rezonanční emise a absorpce gama záření jádru objevil německý fyzik Rudolf Ludwig Mössbauer v roce 1957. Za tento objev obdržel v roce 1961 Nobelovu cenu za fyziku. Od té doby se Mössbauerova spektroskopie zařadila mezi důležité experimentální metody fyziky a chemie. V poslední době přibývá uplatnění Mössbauerovy spektroskopie také v biologii, medicíně, geologii a průmyslových aplikacích [13,14]

Mössbauerova spektroskopie nejčastěji slouží k určení fázového složení vzorku. Zdrojem gama záření je nejčastěji izotop železa  $^{57}\text{Fe}$ , ale používá se také například izotop cínu  $^{119}\text{Sn}$ . Z  $^{57}\text{Fe}$  mössbauerovského spektra lze určit kvantitu, strukturní a magnetické vlastnosti železo obsahující fáze ve studovaném vzorku. Tato metoda je prvkově selektivní, je citlivá na elektromagnetické interakce v bezprostředním okolí atomů Fe a nezávisí na krystalinitě materiálu. Metoda je tedy pro potřeby materiálového výzkumu vzhledem k výše uvedeným vlastnostem velmi výhodná a do jisté míry

nenahraditelná. Podrobně je metoda a její fyzikální základy vysvětlena v mnoha publikacích (např. [13,14]).

Mezi základní parametry Mössbauerova spektra patří hyperjemné parametry – izomerní posun, kvadrupólové štěpení a magnetické štěpení, které odrážejí stav v bezprostředním okolí jádra atomu železa.

Izomerní posun kvantifikuje posun hladin energie jádra, způsobený monopolní interakcí mezi jádrem a „s“ elektrony, jejichž hustota je nenulová i v oblasti jádra. Na hodnotu izomerního posunu má vliv především valence, koordinace a spinový stav atomového orbitalu, tedy charakter chemické vazby. Správné stanovení izomerního posunu se odvíjí od kalibrace spektrometru. Všechna Mössbauerova spektra prezentovaná v této bakalářské práci byla kalibrována pomocí spektra  $\alpha$ -Fe měřeného při pokojové teplotě (RT). Hodnota izomerního posunu studovaného spektra se stanovuje jako poloha geometrického středu spektrální komponenty. V případě, že se jiné než monopolní interakce neuplatňují, spektrum je tzv. singletové (jedna spektrální čára). Více spektrálních komponent s různým izomerním posunem může ukazovat nejen na existenci různých chemických forem, ale také na odlišné pozice atomů železa ve struktuře [15].

Dalším hyperjemným parametrem je kvadrupólové štěpení, které kvantifikuje rozštěpení energetických hladin jádra v důsledku interakce s nehomogenním elektrickým polem valenčních elektronů. K nenulové hodnotě kvadrupólového štěpení přispívá ve větší míře neúplnost valenční slupky, v menší míře pak působení vzdálenějších nábojů v rámci krystalové mřížky. Nenulové kvadrupólové štěpení se projevuje spektrální komponentou ve formě dubletu.

Třetím hyperjemným parametrem je magnetické štěpení jako důsledek Zeemanova štěpení hladin energie v jádře v přítomnosti nenulového magnetického pole. Velikost hyperjemného rozštěpení jaderných hladin je přímo úměrná magnetické indukci. Celkové, tzv. efektivní magnetické pole, kterému je jádro vystaveno, zahrnuje magnetické pole vlastního atomu, příspěvek pole krystalové mřížky a vnější magnetické pole, které může být aplikováno během mössbauerovského měření. Výběrová pravidla povolují pouze šest z celkově osmi možných přechodů mezi rozštěpenými hladinami jádra atomu železa v základním a excitovaném stavu. Hodnota efektivního magnetického pole v jednotkách Tesla se stanovuje ze vzdálenosti první a šesté spektrální čáry.

### 3.2.1. Transmisní $^{57}\text{Fe}$ Mössbauerův spektrometr

Veškerá mössbauerovská měření v rámci této bakalářské práce byla provedena na spektrometru MS96 v intervalu rychlostí  $\pm 10$  mm/s anebo  $\pm 4$  mm/s. Měření probíhala za pokojové teploty (RT). Naměřená spektra byla zpracována softwarem MossWinn [16]. Přesnost měření isomerního posunu (IS) a kvadrupólového štěpení (QS,  $\epsilon_Q$ ) je  $\pm 0,01$  mm/s. Přesnost měření vnitřního magnetického pole (B) je  $\pm 0,1$  T.

### 3.3. RTG prášková difrakce

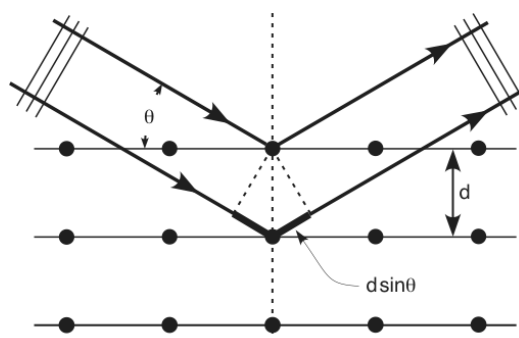
Nejpoužívanějším zdrojem rentgenového záření jsou rentgenové lampy. Elektrony vystupující ze žhavené katody rentgenové lampy jsou urychlovány napětím 20 – 60 kV. Rentgenové lampy mají výkon okolo 2000 W. Urychlené elektrony, které dosahují proudů několika desítek mA, dopadají na anodu. Pouze 1% jejich energie se využívá na emisi rentgenového záření, zbytek energie (99%) se mění v teplo, proto musí být anoda důkladně chlazená. Čisté kovy s vyššími teplotami tání jsou vhodným materiálem pro anodu [17].

Při studiu krystalových struktur se využívá difrakce rentgenového záření na krystalové mřížce (Obr. 3). K difrakci dochází na elektronech, které jsou součástí elektronových obalů jednotlivých prvků struktury [18].

W. L. Bragg pojal difrakci jako odraz na strukturální rovině. Vše vyjádřil rovnicí:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Úhel  $\theta$  se nazývá Braggův úhel a jeho dvojnásobek  $2\theta$  difrakční úhel,  $d$  je mezirovinná vzdálenost, indexy  $hkl$  určují mřížový bod reciproké mříže a nazýváme je difrakčními indexy,  $n$  je celé číslo a určuje řád difrakce a  $\lambda$  je vlnová délka [18].



Obr. 3: Znárodnění Braggovy difrakce [19].



Metod práškové RTG difrakce je celá řada. Všechny metody používají tzv. napráškování vzorku. Takovýto vzorek je složen z velkého množství náhodně orientovaných krystalků. Při ozáření rentgenovým svazkem splňuje některá z rovin Braggovu rovnici a dojde k zesílení difraktovaného záření a jeho detekci.

Nejpoužívanějším typem difraktometru pro práškové vzorky je difraktometr s Braggovým-Brentanovým uspořádáním. Jedná se o dvoukruhový difraktometr. V hlavní ose je umístěn dokonale rovný vzorek, jehož povrch je tečnou k fokusační kružnici. Poloměr fokusační kružnice se mění v závislosti na natáčení vzorku kolem hlavní osy. Detektor difraktovaného záření se pohybuje podél této kružnice dvojnásobnou úhlovou rychlostí než vzorek. Dopadající svazek a svazek difraktovaného záření svírají s povrchem vzorku stejný úhel (Braggův úhel) [17].

Tato metoda umožňuje také „in-situ“ vysokoteplotní měření. Přínosem takového přístupu je, že vzorek je charakterizován během jeho tepelné transformaci přímo v prostředí dané inertní atmosféry. Tímto způsobem se lze vyhnout manipulaci se vzorkem na vzduchu a jeho možné oxidaci.

### **3.3.1. RTG práškový difraktometr**

Všechny vzorky v rámci této bakalářské práce byly změřeny na práškovém difraktometru X'Pert Pro MPD (PANalytical) s kobaltovým zářičem  $\text{Co K}\alpha$  a polovodičovým detektorem X'Celerator. Difraktometr umožňuje měření v rozsahu  $2\theta$  od  $0^\circ$  do  $150^\circ$ . Zařízení je konstruováno s Braggovým-Brentanovým uspořádáním. Vzorek se točí ve stálé vodorovné poloze, přičemž se pohybují zároveň rentgenový zářič a detektor, každý o úhel  $\theta$ . Ke zpracování naměřených výsledků byl použit software X'Pert Data Viewer a X'Pert High Score Plus s databází PDF-4 [20].

### **3.4. Ex-situ měření**

Ex-situ experimenty spočívají v přípravě vzorku za daných definovaných podmínek (např. teplota, doba kalcinace, atmosféra) a následné analýze vzorku vhodnými metodami materiálového výzkumu. Tento přístup však neumožňuje sledování změn fázového složení přímo během procesu. Pokud je třeba studovat vývoj ve fázovém složení vzorku v závislosti na vybraném fyzikálně chemickém parametru (teplota, atd.), je nutné přípravu vzorků opakovat.

### **3.5. In-situ měření**

In-situ měření je měření, které umožňuje sledování změn fázového složení během procesu zahřívání. V jednom experimentu se vzorek měří několikrát za sebou během měnících se fyzikálních podmínek měření (např. nárůstu teploty). Takové měření nám umožňuje přímé pozorování změn ve fyzikálních a chemických vlastnostech vzorku. Změny ve fázovém složení vzorku musí být dostatečně pomalé ve srovnání s dobou potřebnou pro načtení kvalitního záznamu danou experimentální technikou.

## 4. VÝSLEDKY A DISKUSE

### 4.1. Přehled vzorků připravovaných „ex-situ“

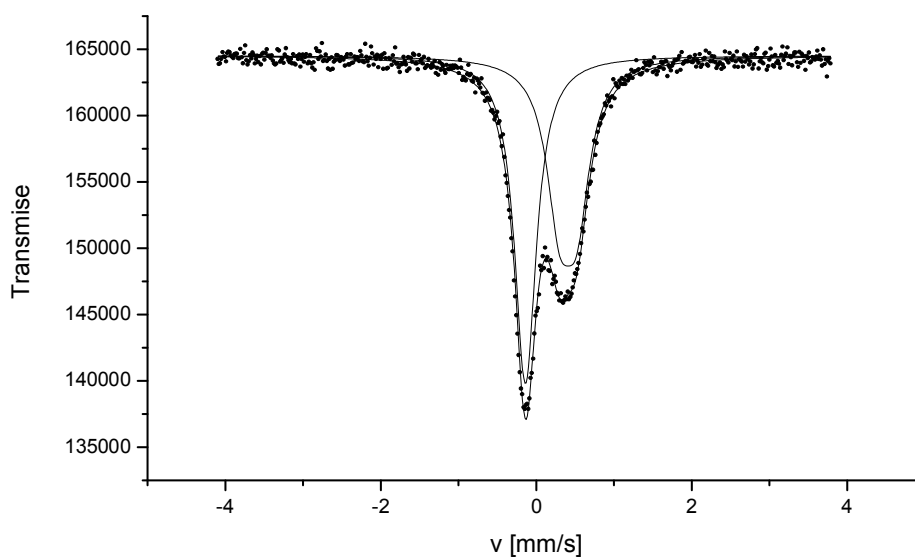
V následující Tab. 1 je uvedeno označení měřených vzorků, teplota, na kterou byly vzorky žihány, použitý plyn a rychlost nárůstu teploty.

Tab. 1: Přehled měřených vzorků.

<i>Název vzorku</i>	<i>Teplota</i>	<i>Použitý plyn</i>	<i>Rychlost nárůstu teploty</i>
<b>BM prekurzor</b>	-	-	-
<b>BM1</b>	1000 °C	N <sub>2</sub>	5 °C/min
<b>BM2</b>	800 °C	N <sub>2</sub>	10 °C/min
<b>BM3</b>	640 °C	N <sub>2</sub>	10 °C/min
<b>BM4</b>	1000 °C	Ar	10 °C/min
<b>BM5</b>	670 °C	Ar	10 °C/min
<b>BM6</b>	400 °C	Ar	10 °C/min

### 4.2. Charakterizace BM prekurzoru

Pro všechny experimenty byla jako vstupní materiál použita Berlínská modř (Iron(III) ferrocyanide) od firmy Sigma-Aldrich (evidenční číslo 234125), dále označována jako BM prekurzor. Její Mössbauerovo spektrum je znázorněno na Obr. 4.



Obr. 4: Mössbauerovo spektrum BM prekurzoru.

Tab. 2: Hyperjemné parametry a relativní zastoupení spektrálních komponent vzorku BM prekurzor.

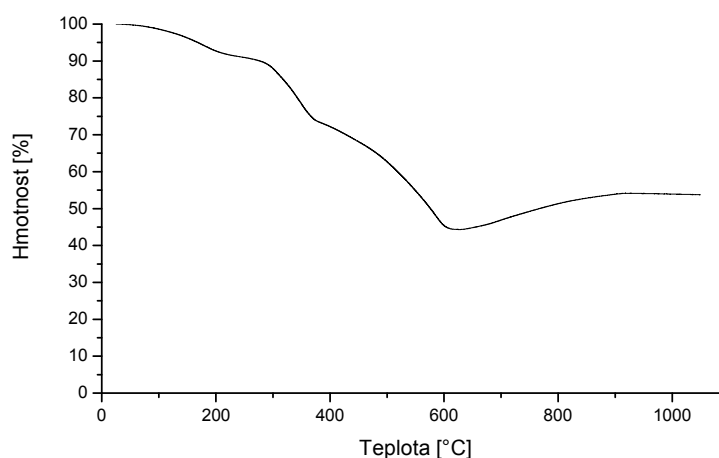
<i>BM prekurzor</i>	<i>Singlet (<math>Fe^{2+}</math>)</i>	<i>Dublet (<math>Fe^{3+}</math>)</i>
A (%)	50,1	49,9
IS ( $mms^{-1}$ )	-0,14	0,41
QS ( $mms^{-1}$ )	-	0,22

Hyperjemné parametry a relativní zastoupení jsou zapsány v Tab.2. Hyperjemné parametry ukazují na přítomnost kationtů nízkospinového  $Fe^{2+}$  (singlet) a vysokospinového  $Fe^{3+}$  (dublet). Naměřené relativní plochy subspekter neodpovídají přesně stechiometrii z důvodu odlišného f-faktoru pro  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  (liší se pravděpodobnosti Mössbauerova jevu).

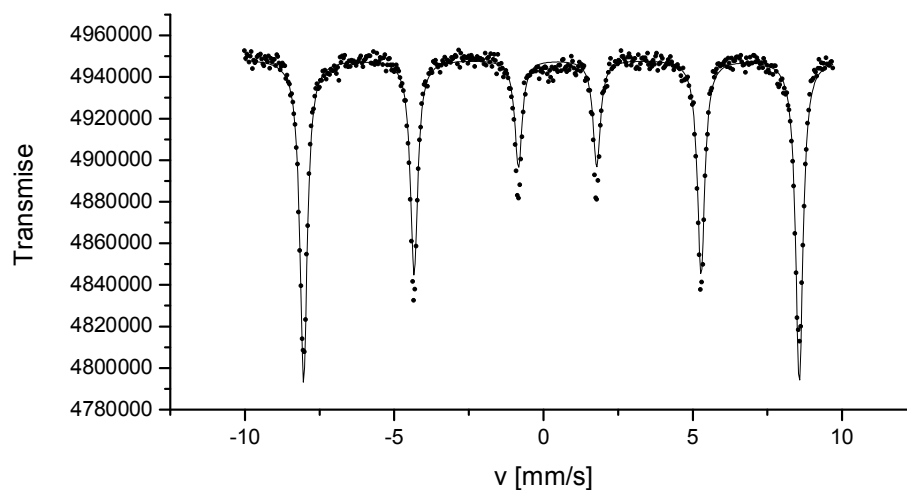
### 4.3. Tepelný rozklad Berlínské modři v dusíkové atmosféře

#### 4.3.1. Rozbor vzorku BM1

Vzorek BM1 o výchozí navážce 10,99 mg byl připraven žiháním v prostředí TGA na konečnou teplotu 1000 °C s nárůstem teploty o 5 °C za minutu při sycení dusíkem 50 ml za minutu (Obr. 5). Ze záznamu můžeme vypočítat celkový hmotnostní úbytek 46,05%, což odpovídá 5,06 mg. Do teploty 200 °C se ze vzorku uvolňuje voda (úbytek hmoty je 7,6%, tedy 0,82 mg). Do teploty 600 °C hmotnost vzorku klesá a při této teplotě má vzorek nejmenší hmotnost. Při dalším zvyšování teploty dochází k navázání kyslíku, čímž probíhá oxidace a výsledná transformace vzorku.



Obr. 5: Termogravimetrická křivka vzorku BM1.



Obr. 6: Mössbauerovo spektrum vzorku BM1.

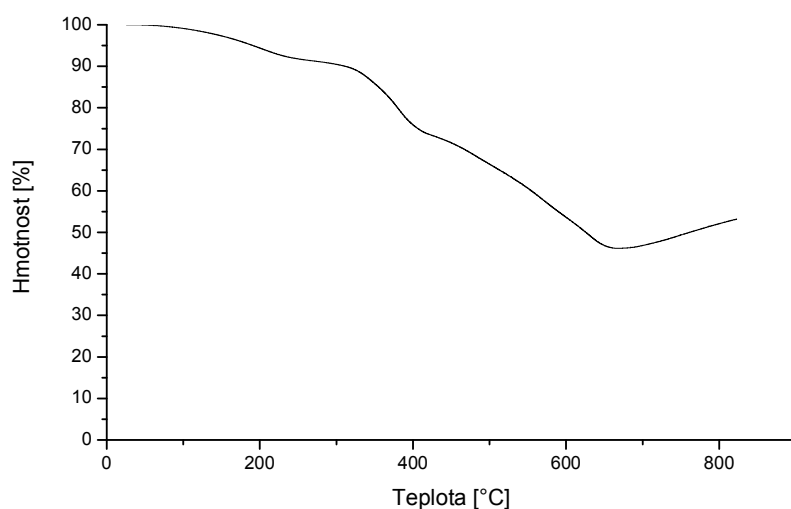
Tab. 3: Hyperjemné parametry vzorku BM1.

<i>BM1</i>	<i>Sextet (<math>\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3</math>)</i>
<b>A (%)</b>	100
<b>IS (<math>\text{mms}^{-1}</math>)</b>	0,37
<b><math>\varepsilon_Q</math> (<math>\text{mms}^{-1}</math>)</b>	-0,21
<b>B (T)</b>	51,5

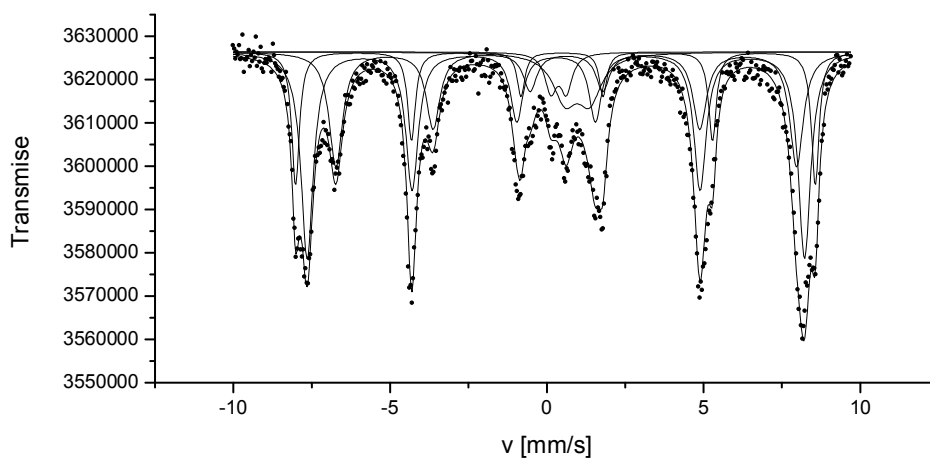
Mössbauerovo spektrum je na Obr. 6 a hyperjemné parametry jsou zapsány v Tab. 3. Mössbauerovo spektrum obsahuje pouze jeden sextet s hyperjemnými parametry odpovídajícími hematitu ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

### 4.3.2. Rozbor vzorku BM2

Tento vzorek byl připraven žháním v TGA na teplotu 800 °C s nárůstem teploty o 10 °C za minutu při sycení dusíkem 50 ml za minutu (Obr. 7). Hmotnostní úbytek činil 47,89%, čili 5,63 mg z počáteční navážky 11,76 mg. Vycházelo se ze záznamu vzorku BM1, kdy při 1000 °C vznikl hematit. U vzorku BM1 nedocházelo nad 800 °C k žádné dramatické změně, proto u vzorku BM2 zjišťujeme přímé produkty oxidace – různé oxidy železa, které jsou identifikovány v Mössbauerovu spektru.



Obr. 7: Termogravimetrická křivka vzorku BM2.



Obr. 8: Mössbauerovo spektrum vzorku BM2.

Tab. 4: Hyperjemné parametry a relativní zastoupení spektrálních komponent vzorku BM2.

<i>BM2</i>	<i>Sextet</i> ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	<i>Sextet</i> ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 - A$ )	<i>Sextet</i> ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 - B$ )	<i>Dublet</i> ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - S$ )	<i>Dublet</i> ( $\text{FeO}$ )
<b>A (%)</b>	17,3	43,3	26,5	3,8	9,1
<b>IS (<math>\text{mms}^{-1}</math>)</b>	0,38	0,29	0,62	0,37	0,97
<b>QS (<math>\text{mms}^{-1}</math>)</b>	-	-	-	0,49	0,78
<b><math>\epsilon_Q</math> (<math>\text{mms}^{-1}</math>)</b>	-0,21	-0,01	-0,01	-	-
<b>B (T)</b>	51,4	49,2	45,6	-	-

*Vysvětlivky k tabulce – produkty oxidace:*

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – Hematit

$\text{Fe}_3\text{O}_4 - A$  – Magnetit, tetraedrická pozice A

$\text{Fe}_3\text{O}_4 - B$  – Magnetit, oktaedrická pozice B

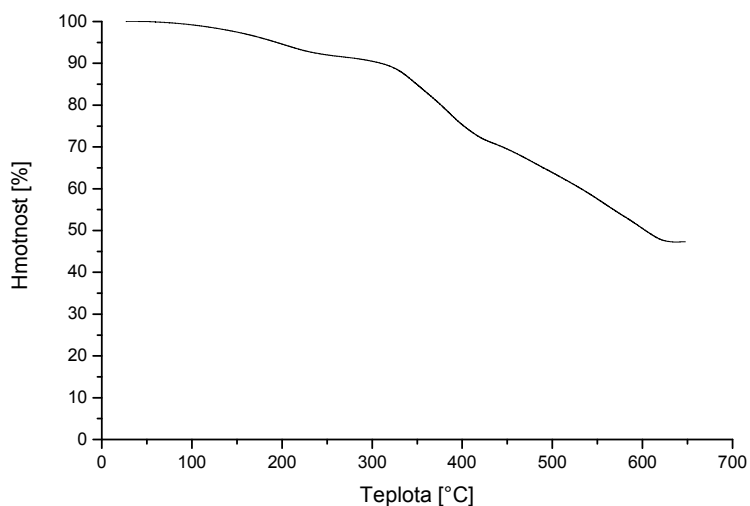
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - S$  – Superparamagnetický oxid železitý

$\text{FeO}$  – Oxid železnatý

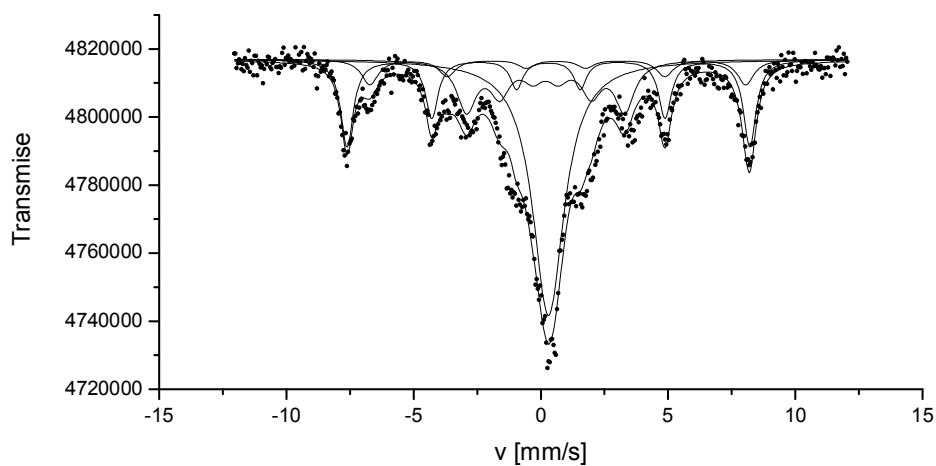
Hyperjemné parametry jsou zapsány v Tab. 4. Mössbauerovo spektrum (Obr. 8) obsahuje tři sextety a dva dublety. Sextety odpovídají hematitu, tetraedrické pozici A magnetitu a oktaedrické pozici B magnetitu. Dublety odpovídají superparamagnetickému oxidu železitému a oxidu železnatému. Magnetit v tetraedrické pozici A byl relativně nejvíce zastoupeným (43,3%) produktem termogravimetrie analyzované Mössbauerovou spektroskopií za pokojové teploty. Dále vzorek obsahoval 26,5% magnetitu v oktaedrické pozici B, 17,3% hematitu, 9,1% oxidu železnatého a 3,8% superparamagnetického oxidu železitého. Procentuální relativní zastoupení vychází z počtu atomů železa obsažených v dané fázi.

### 4.3.3. Rozbor vzorku BM3

Tento vzorek byl připraven žiháním v TGA na 640 °C s nárůstem teploty o 10 °C za minutu při sycení dusíkem 50 ml za minutu. U vzorku BM3 o vstupní navážce 11,42 mg zjišťujeme produkty transformace Berlínské modři před zahájením oxidace, která následovala po teplotě okolo 640 °C u vzorků BM1 a BM2. Hmotnostní úbytek činil 52,73%.



Obr. 9: Termogravimetrická křivka vzorku BM3.



Obr. 10: Mössbauerovo spektrum vzorku BM3.



Tab. 5: Hyperjemné parametry a relativní zastoupení spektrálních komponent vzorku BM3.

<i>BM3</i>	<i>Sextet</i> <i>(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - A)</i>	<i>Sextet</i> <i>(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - B)</i>	<i>Singlet</i> <i>(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - S)</i>	<i>Sextet</i> <i>(Fe<sub>3</sub>C)</i>
<b>A (%)</b>	9,3	24,5	44,7	21,5
<b>IS (<i>mms<sup>-1</sup></i>)</b>	0,63	0,30	0,30	0,18
<b>ε<sub>Q</sub> (<i>mms<sup>-1</sup></i>)</b>	0,07	0,01	-	0,01
<b>B (T)</b>	45,8	49,1	-	19,3

*Vysvětlivky k tabulce – produkty transformace:*

*Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - A* – Magnetit, tetraedrická pozice A

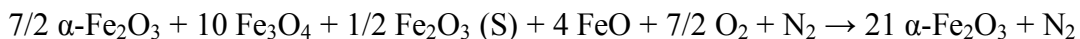
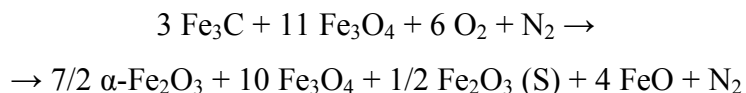
*Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - B* – Magnetit, oktaedrická pozice B

*Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - S* – Superparamagnetický magnetit

*Fe<sub>3</sub>C* – Karbid železa (Cementit)

Mössbauerovo spektrum (Obr. 10) vzorku BM3 vyžíhaného v dusíkové atmosféře na konečnou teplotu 640 °C má tři sextety a jeden singlet, který odpovídá superparamagnetickému magnetitu a má zároveň největší relativní plochu subspektra (44,7%). Sextety ukazují na přítomnost magnetitu v tetraedrické pozici A s relativní plochou subspektra 9,3%, Magnetitu v oktaedrické pozici B (24,5%) a karbidu železa Fe<sub>3</sub>C v podobě Cementitu (21,5%). Hyperjemné parametry jsou zapsány v Tab. 5.

#### 4.3.4. Souhrnný mechanismus tepelného rozkladu Berlínské modři v dusíkové atmosféře

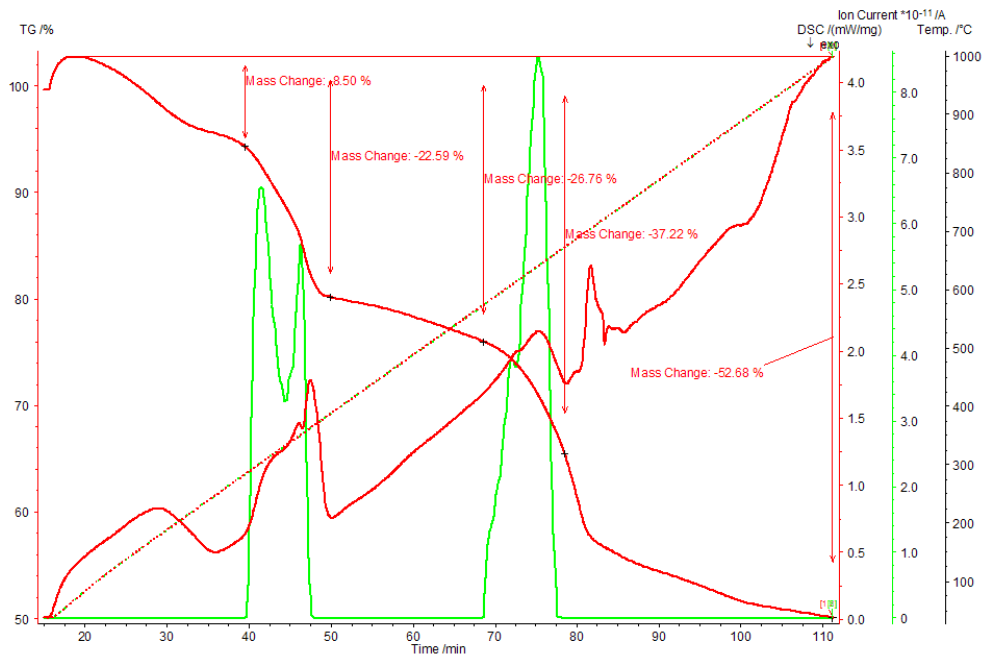


Chemická rovnice souhrnného mechanismu rozkladu Berlínské modři v dusíkové atmosféře vznikla kvantifikací relativních ploch subspekter Mössbauerova spektra, jež byla podpořena analýzou hmotnostních úbytků TGA. Prostředí TGA THASS-XP10 se ukázalo jako nevhodné pro měření s inertní atmosférou. Během procesu nebylo možné dosáhnout ideální inertní atmosféry, protože bylo po celou dobu experimentu přítomno jisté množství kyslíku, jak je patrné ze souhrnného mechanismu rozkladu Berlínské modři navrženého na základě kvantitativních dat z TGA a Mössbauerova spektra.

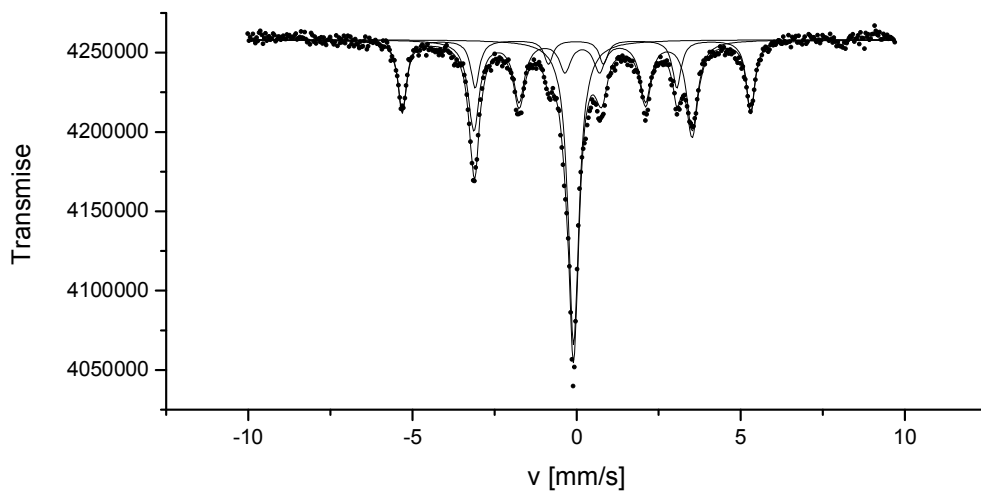
## 4.4. Tepelný rozklad Berlínské modři v argonové atmosféře

### 4.4.1. Rozbor vzorku BM4

Vzorek BM4 byl připraven žiháním Berlínské modři v argonové atmosféře na konečnou teplotu 1000 °C. Do 300 °C se ze vzorku uvolňuje voda. Do 400 °C dochází k transformaci vzorku na meziprodukt, který je stabilní do 600 °C. Poté dochází k dalším fázovým přeměnám vzorku.



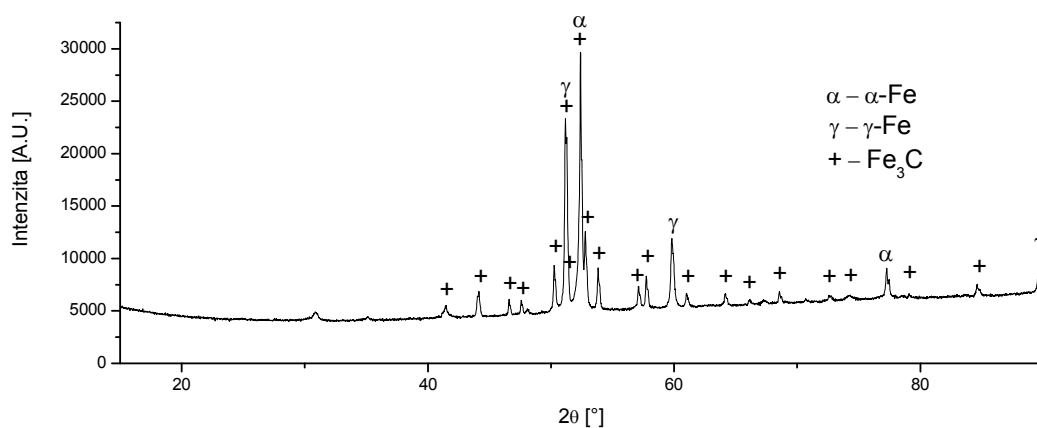
Obr. 11: Simultánní TGA/DSC vzorku BM v argonové atmosféře s teplotním nárůstem 10 °C za minutu.



Obr. 12: Mössbauerovo spektrum vzorku BM4.

Tab. 6: Hyperjenné parametry a relativní zastoupení spektrálních komponent vzorku BM4.

<i>BM4</i>	<i>Siglet</i> ( $\gamma$ -Fe)	<i>Sextet</i> ( $\alpha$ -Fe)	<i>Sextet</i> (Fe <sub>3</sub> C)
<b>A (%)</b>	33,2	25,3	41,5
<b>IS (<math>mms^{-1}</math>)</b>	-0,09	-0,01	0,19
<b><math>\epsilon_Q</math> (<math>mms^{-1}</math>)</b>	-	0,02	0,02
<b>B (T)</b>	-	32,9	20,6

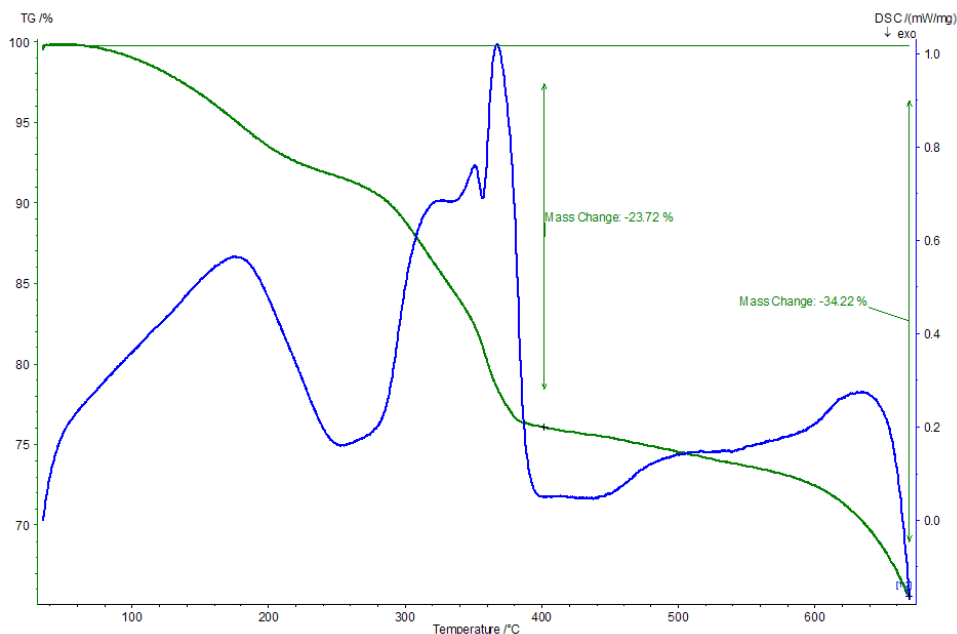


Obr. 13: Rentgenový záznam vzorku BM4

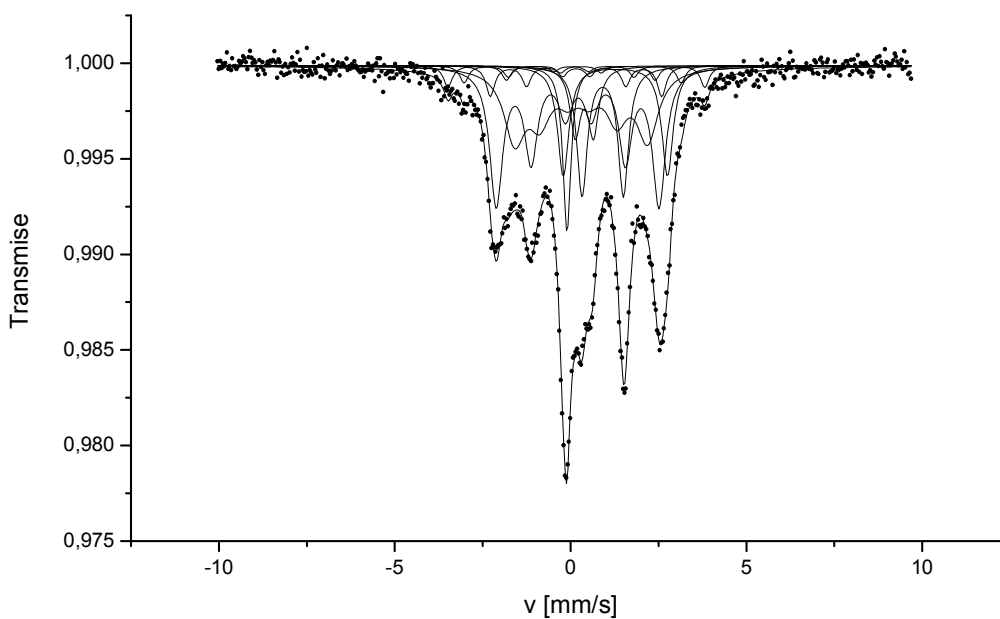
Mössbauerovo spektrum je na Obr. 12. Hyperjenné parametry a relativní plochy subspekter jsou zapsány v Tab. 6. Rentgenový záznam je na Obr. 13. Mössbauerovo spektrum obsahuje jeden singlet a dva sextety. Sextety odpovídají  $\alpha$ -Fe a Fe<sub>3</sub>C. Singlet odpovídá  $\gamma$ -Fe. Všechny fáze jsou krystalické a jsou identifikovány v souladu s RTG práškovou difrakcí.

#### 4.4.2. Rozbor vzorku BM5

Volba konečné teploty 670 °C pro vzorek BM5 vycházela ze záznamu termické analýzy vzorku BM4 žíhaného až do 1000 °C. Zjišťujeme tak přímé produkty druhé etapy transformace vzorku, respektive třetí etapy bereme-li v úvahu uvolnění vody ze struktury Berlínské modři.



Obr. 14: Simultánní TGA/DSC vzorku BM v argonové atmosféře končící při teplotě 670 °C.



Obr. 15: Mössbauerovo spektrum vzorku BM5

Tab. 7: Hyperjemné parametry a relativní zastoupení spektrálních komponent vzorku BM5.

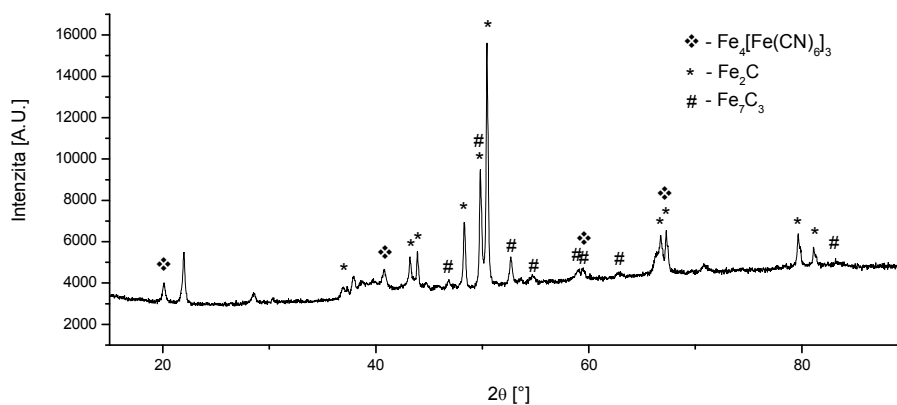
<i>BM5</i>	<i>Siglet</i> ( $Fe^{2+} - R$ )	<i>Dublet</i> ( $Fe^{3+} - R$ )	<i>Dublet</i> ( $Fe^{2+} - VS$ )	<i>Dublet</i> ( $Fe^{2+} - VS$ )	<i>Sextet</i> ( $Fe_2C$ )
<b>A (%)</b>	5,7	5,9	11,4	10,7	25,5
<b>IS (<math>mms^{-1}</math>)</b>	-0,10	0,39	0,91	1,27	0,26
<b>QS (<math>mms^{-1}</math>)</b>	-	0,52	1,18	2,96	-
<b><math>\epsilon_Q</math> (<math>mms^{-1}</math>)</b>	-	-	-	-	0,08
<b>B (T)</b>	-	-	-	-	11,7
	<i>Sextet</i> ( $Fe_2C$ )	<i>Sextet</i> ( $Fe_7C_3$ )	<i>Sextet</i> ( $Fe_7C_3$ )	<i>Sextet</i> ( $Fe_7C_3$ )	
<b>A (%)</b>	30,5	4,5	2,6	3,2	
<b>IS (<math>mms^{-1}</math>)</b>	0,21	0,16	0,04	0,23	
<b>QS (<math>mms^{-1}</math>)</b>	-	-	-	-	
<b><math>\epsilon_Q</math> (<math>mms^{-1}</math>)</b>	-0,02	0,00	0,04	-0,13	
<b>B (T)</b>	14,4	15,1	19,2	22,7	

**Vysvětlivky k tabulce – produkty transformace:**

$Fe^{2+} - R$  – nízkospinové dvojmocné železo v původní kubické struktuře Berlínské modři

$Fe^{3+} - R$  – vysokospinové trojmocné železo v původní kubické struktuře Berlínské modři

$Fe^{2+} - VS$  – dvojmocné železo nacházející se ve vysokospinovém stavu



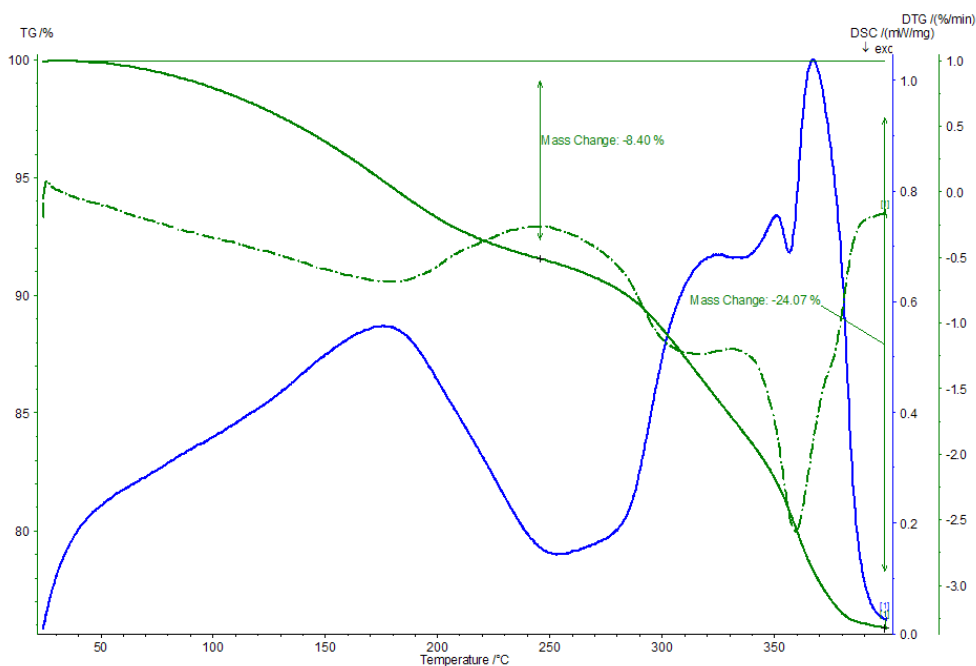
Obr. 16: Rentgenové spektrum vzorku BM5.

Mössbauerovo spektrum vzorku BM5 je na Obr. 15. Hyperjemné parametry a relativní plochy subspekter jsou zapsány v Tab. 7. Rentgenová záznam je na Obr. 16. Mössbauerovo spektrum je složeno z jednoho singletu, tří dubletů a pěti sextetů. Singlet odpovídá dvojmocným atomům železa v nízkospinovém stavu v původní kubické struktuře Berlínské modři. Dublet odpovídá trojmocným atomům železa ve

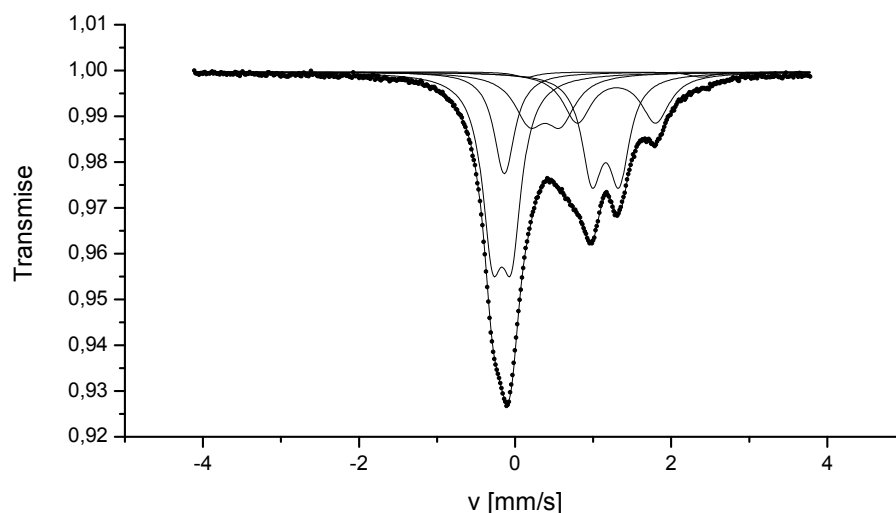
vysokospinovém stavu v původní kubické struktuře Berlínské modři. Atomy železa ( $\text{Fe}^{2+}$ ) původní Berlínské modři přešly do vysokospinového stavu odpovídající dvěma dubletům, konkrétní přiřazení fází se nezdařilo. Sextety odpovídají karbidům železa  $\text{Fe}_2\text{C}$  a  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ . Některé z difrakčních čar mají polohu stejnou jako difrakční čáry původní Berlínské modři. Karbidy železa ( $\text{Fe}_2\text{C}$  a  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ) identifikované pomocí RTG práškové difrakce jsou dobře krystalické. Jiné fáze nebylo možné identifikovat pomocí databáze PDF-4.

#### 4.4.3. Rozbor vzorku BM6

Volba konečné teploty 400 °C pro vzorek BM6 vycházela ze záznamu termické analýzy vzorku BM4 žíhaného až do 1000 °C. Zjišťujeme tak přímé produkty první etapy transformace vzorku, respektive druhé etapy bereme-li v úvahu uvolnění vody ze struktury Berlínské modři.



Obr. 17: Simultánní TGA/DSC vzorku BM v argonové atmosféře končící při teplotě 400 °C.



Obr. 18: Mössbauerovo spektrum vzorku BM6.

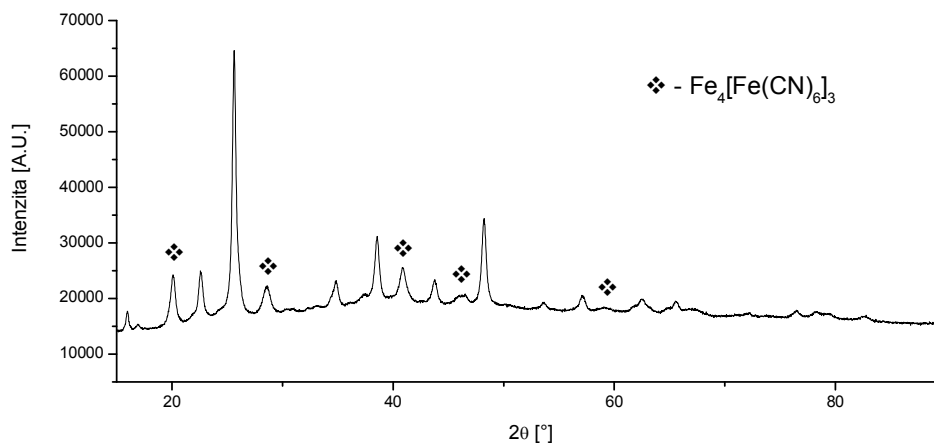
Tab. 8: Hyperjenné parametry a relativní zastoupení spektrálních komponent vzorku BM6.

<i>BM6</i>	<i>Singlet</i> <i>(Fe<sup>2+</sup>)NS</i>	<i>Dublet 1</i> <i>(Fe<sup>3+</sup>)VS</i>	<i>Dublet 2</i> <i>(Fe<sup>3+</sup>)NS</i>	<i>Dublet 3</i> <i>(Fe<sup>2+</sup>)VS</i>	<i>Dublet 4</i> <i>(Fe<sup>2+</sup>)VS</i>	<i>Dublet 5</i> <i>(Fe<sup>2+</sup>)VS</i>
<b>A (%)</b>	11,6	14,7	34,6	22,4	15,3	1,4
<b>IS (<math>mm s^{-1}</math>)</b>	-0,14	0,38	-0,17	1,16	1,30	1,26
<b>QS (<math>mm s^{-1}</math>)</b>	-	0,40	0,24	0,35	1,00	2,24

**Vysvětlivky k tabulce:**

NS – nízkospinový stav

VS – vysokospinový stav

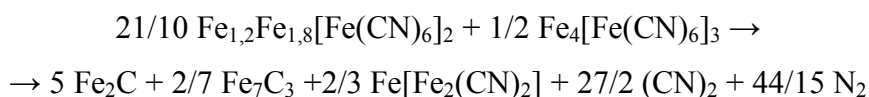


Obr. 19: Rentgenový záznam vzorku BM6.



Mössbauerovo spektrum je na Obr. 18. Hyperjemné parametry a relativní plochy subspekter jsou zapsány v Tab. 8. Záznam z rentgenové práškové difrakce je na Obr. 19. Vzorek se začal transformovat, stále je však přítomen analog Berlínské modři v podobě kationtů  $\text{Fe}^{2+}$  (singlet) a  $\text{Fe}^{3+}$  (dublet 1). Zbylé dublety tvoří transformovanou Berlínskou modř, kterou můžeme zapsat s ohledem na kvantitativní zastoupení příslušných spektrálních komponent chemickým vzorcem  $\text{Fe}_{1,2}^{+2}\text{Fe}_{1,8}^{+2}[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]_2$ . Kationty  $\text{Fe}^{3+}$  v nízkospinovém stavu odpovídají Dubletu 2, kationty  $\text{Fe}_{1,8}^{+2}$  ve vysokospinovém stavu odpovídají dubletu 3 a kationty  $\text{Fe}_{1,2}^{+2}$  ve vysokospinovém stavu odpovídají dubletům 4,5 [21]. Některé difrakční čáry mají stejnou polohu jako difrakční čáry původní Berlínské modři. Pomocí databáze PDF-4 však nebylo možné identifikovat jiné fáze.

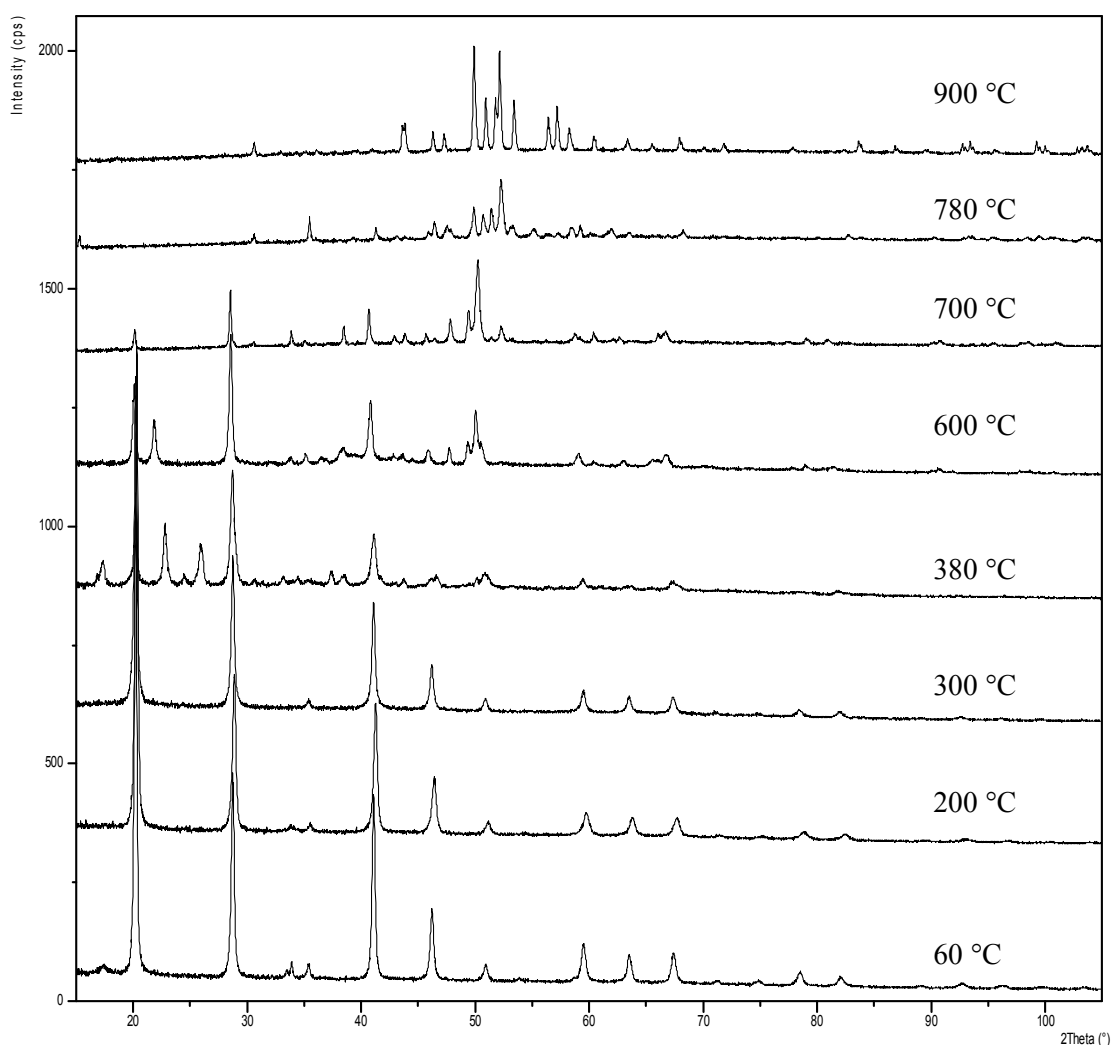
#### 4.4.4. Souhrnný mechanismus tepelného rozkladu Berlínské modři v argonové atmosféře



Chemická rovnice souhrnného mechanismu rozkladu Berlínské modři v argonové atmosféře vznikla kvantifikací relativních ploch subspekter Mössbauerova spektra, jež byla podpořena analýzou hmotnostních úbytků TGA. Prostředí termické analýzy Netzsch STA 449 C se ukázalo jako vhodné zařízení pro měření s ideální inertní atmosférou.

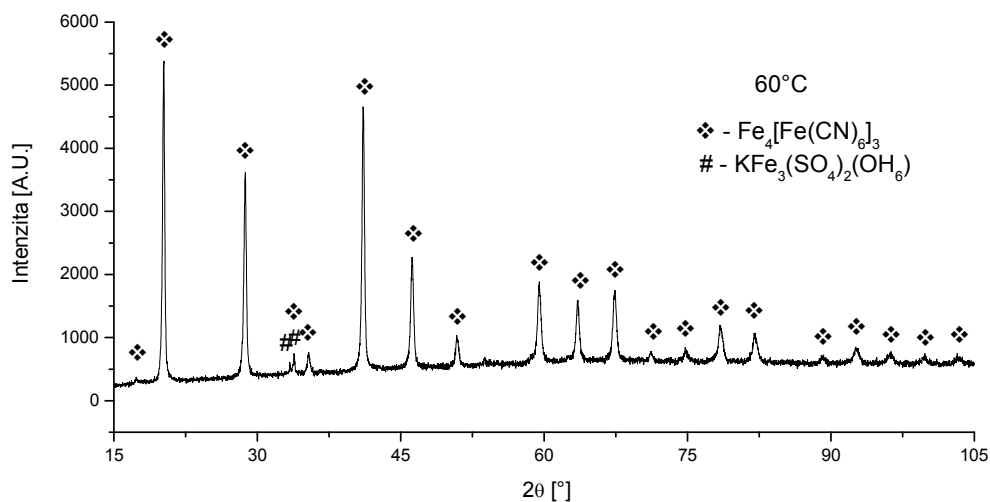
#### 4.5. „In-situ“ vysokoteplotní XRD v dusíkové atmosféře

Pro „in-situ“ měření byla použita vysokoteplotní komůrka XRD sycená dusíkovou atmosférou. Vzorek Berlínské modři byl vyžhán z počátečních 60 °C na konečnou teplotu 900 °C. Při každém zvýšení teploty o 20 °C bylo změřeno rentgenové spektrum. Scan každého rentgenového záznamu trval 15 minut. Pro tuto práci byly vybrány jen nejdůležitější rentgenové spektra, při kterých docházelo ke změně fázového složení (Obr. 20).



Obr. 20: Kombinovaný graf rentgenových záznamů pro několik vybraných teplot.

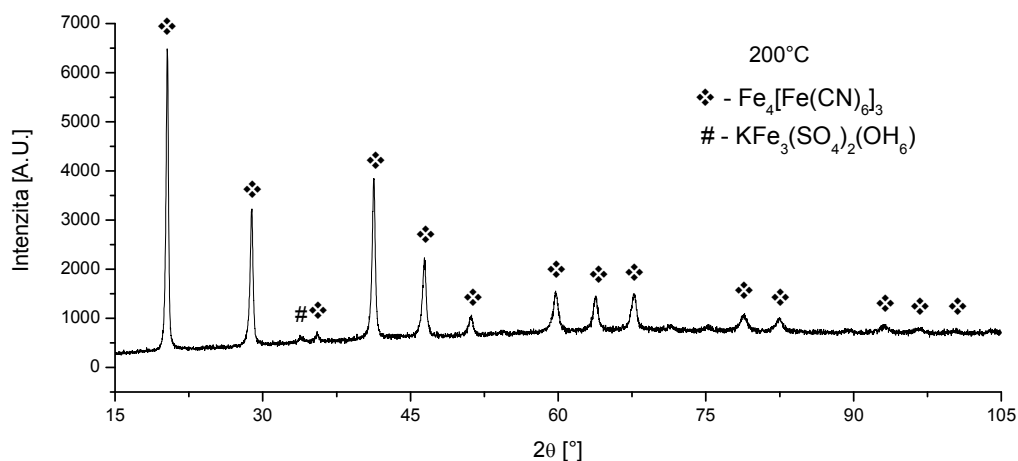
#### 4.5.1. Rentgenový záznam při teplotě 60 °C



Obr. 21: Rentgenový záznam z „in-situ“ měření při 60 °C.

Při počáteční teplotě měření 60 °C bylo zjištěno, že výchozí Berlínská modř nebyla stoprocentně čistá. Obsahovala zhruba 3% (hmotnostní) sulfidu Jarosit -  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ .

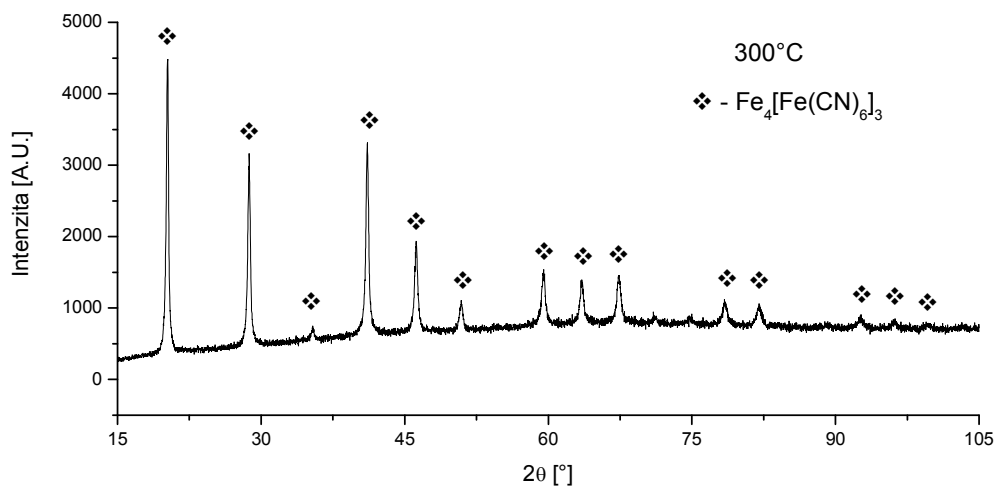
#### 4.5.2. Rentgenový záznam při teplotě 200 °C



Obr. 22: Rentgenový záznam z „in-situ“ měření při 200 °C.

Při teplotě 200 °C dochází k rozkladu sulfidu Jarosit. Úplný rozklad Jarositu zřejmě nastává mezi 180 °C a 220 °C. Je však také možné, že při nižších teplotách zanikají píky minoritních fází na pozadí záznamu.

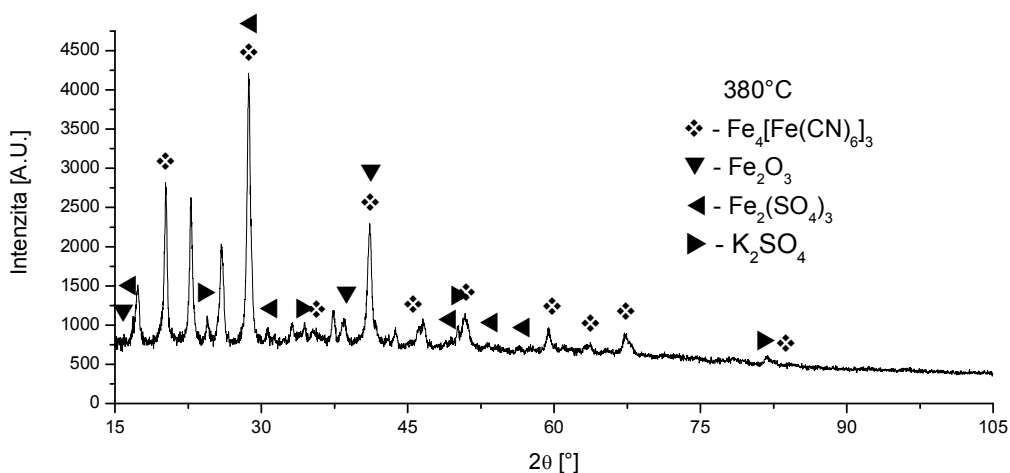
#### 4.5.3. Rentgenový záznam při teplotě 300 °C



Obr. 23: Rentgenový záznam z „in-situ“ měření při 300 °C.

Při teplotě 300 °C záznam obsahuje úzké píky dobře krystalické Berlínské modři.

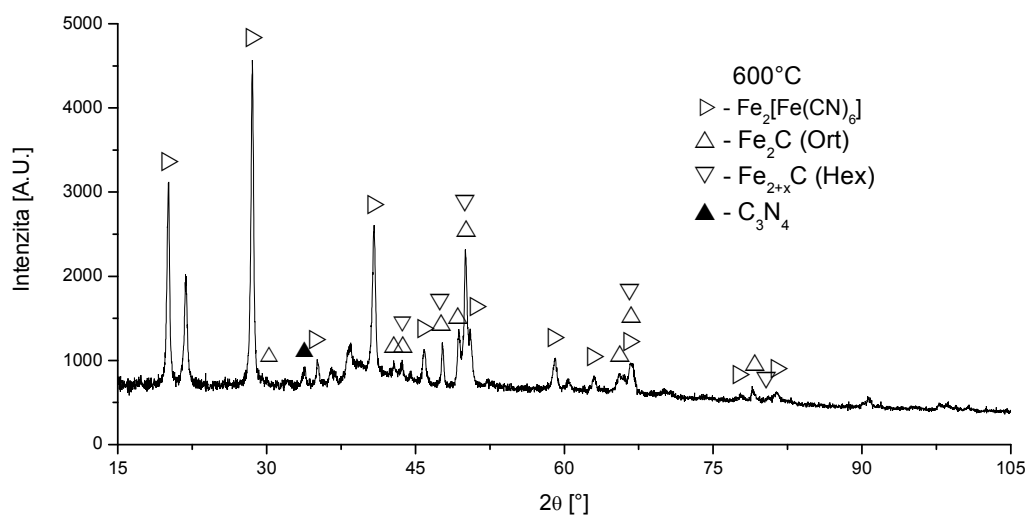
#### 4.5.4. Rentgenový záznam při teplotě 380 °C



Obr. 24: Rentgenový záznam z „in-situ“ měření při 380 °C.

Mezi 320 °C a 380 °C začíná přeměna struktury Berlínské modři. Jarosit, který se na předchozím záznamu při 300 °C zřejmě nacházel na pozadí záznamu, se transformuje přes síran železitý - Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> na oxid železitý - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jehož množství je stále minoritní. Tato fáze byla těžko identifikovatelná pomocí Mössbauerovy spektroskopie a RTG práškové difrakce. Ve spektru se ještě objevuje síran draselný - K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jako produkt krystalizace rozkladu Jarositu.

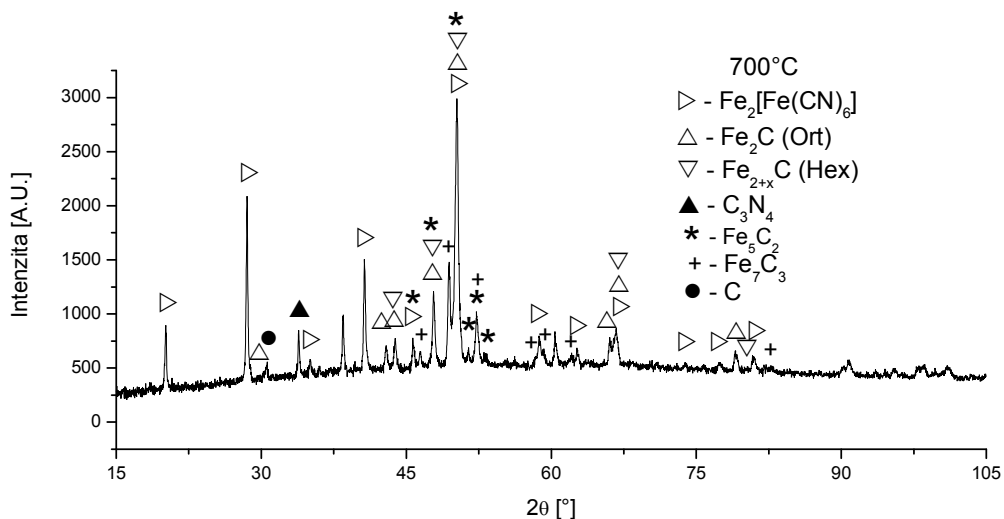
#### 4.5.5. Rentgenový záznam při teplotě 600 °C



Obr. 25: Rentgenový záznam z „in-situ“ měření při 600 °C.

V rozmezí teplot 400 °C a 600 °C dochází k rozpadu původní Berlínské modři na transformovanou strukturu –  $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Ve struktuře se začínají objevovat karbidy železa -  $\text{Fe}_2\text{C}$  v ortogonální pozici,  $\text{Fe}_{2+x}\text{C}$  v hexagonální pozici a nitrid uhlíku –  $\text{C}_3\text{N}_4$ .

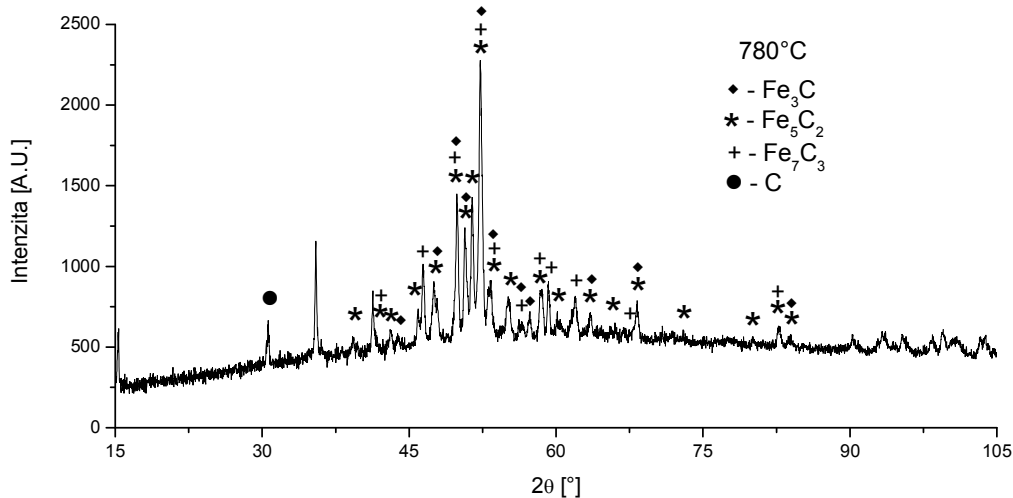
#### 4.5.6. Rentgenový záznam při teplotě 700 °C



Obr. 26: Rentgenový záznam z „in-situ“ měření při 700 °C.

Při 700 °C jsou ve struktuře přítomny karbidy železa v několika modifikacích –  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_{2+x}\text{C}$ . Ve struktuře se nachází i čistý uhlík. Naposledy je přítomna transformovaná struktura Berlínské modři -  $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  a nitrid uhlíku –  $\text{C}_3\text{N}_4$ .

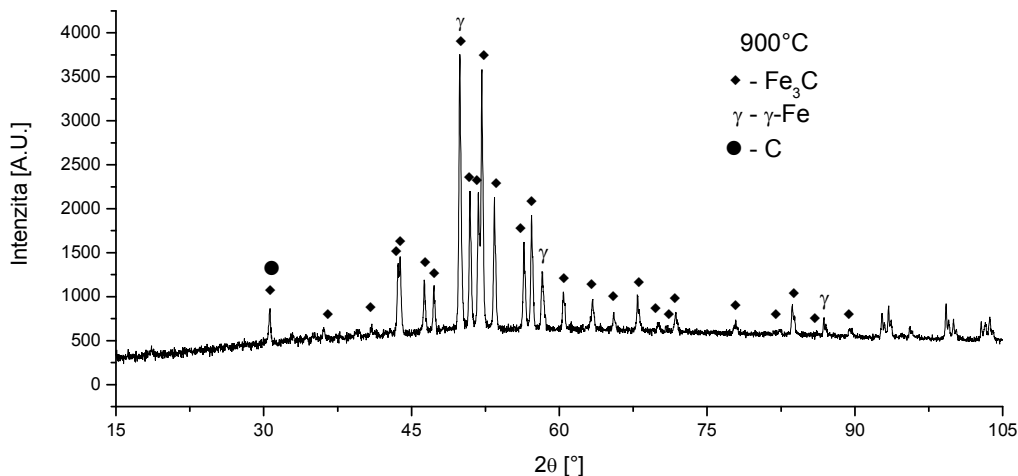
#### 4.5.7. Rentgenový záznam při teplotě 780 °C



Obr. 27: Rentgenový záznam z „in-situ“ měření při 780°C.

Při 780 °C jsou přítomny různé strukturální formy karbidů železa – Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Nitrid uhlíku C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se již rozložil.

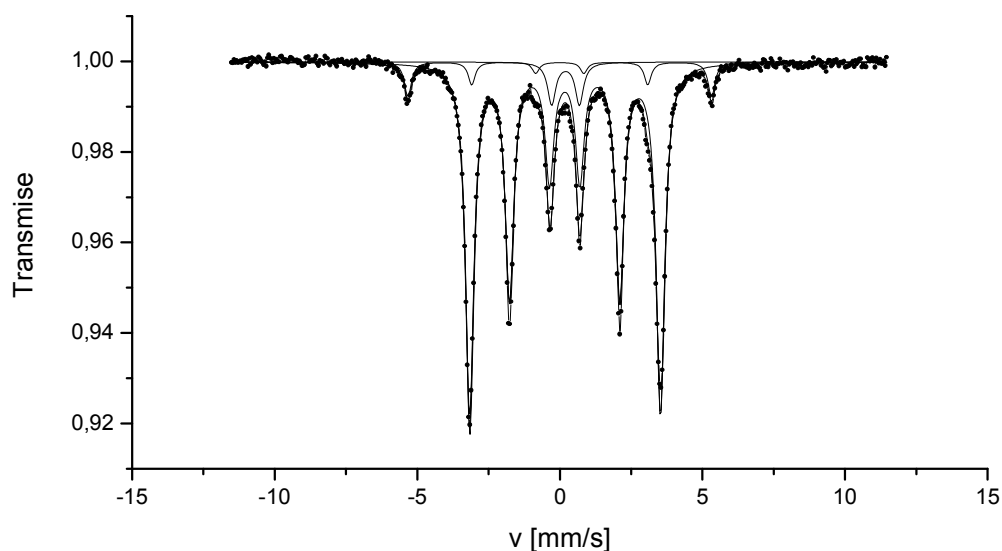
#### 4.5.8. Rentgenový záznam při teplotě 900 °C



Obr. 28: Rentgenový záznam z „in-situ“ měření při 900°C.

Na konci měření, při teplotě 900 °C dostáváme finální produkty „in-situ“ měření: kubické γ-Fe ve vysokoteplotní fázi, které je zastoupeno 13% , uhlík se zastoupením 8% a karbid železa (Fe<sub>3</sub>C) se zastoupením 79%.

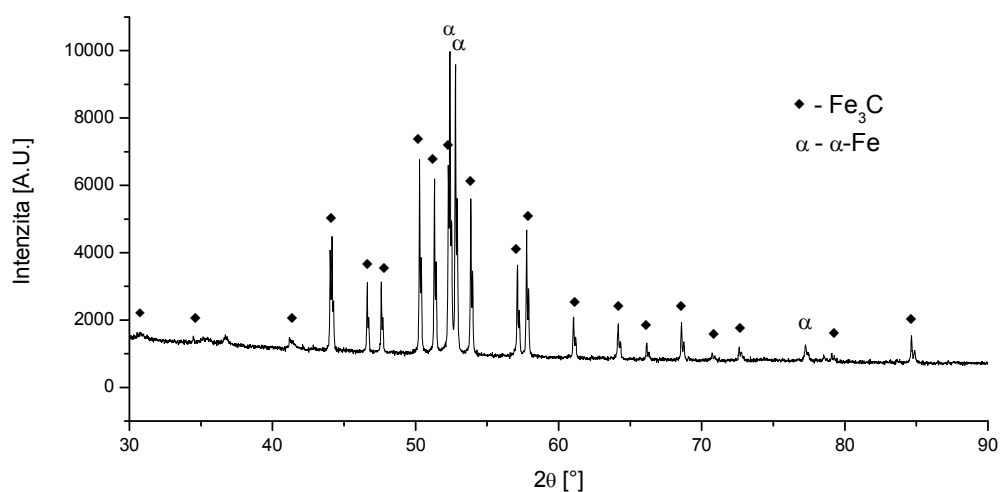
#### 4.5.9. Analýza vzorku po vytažení z vysokoteplotní XRD



Obr. 29: Mössbauerovo spektrum vzorku po vytažení z vysokoteplotní XRD.

Tab. 9: Hyperjenné parametry a relativní zastoupení spektrálních komponent vzorku po vytažení z vysokoteplotní XRD.

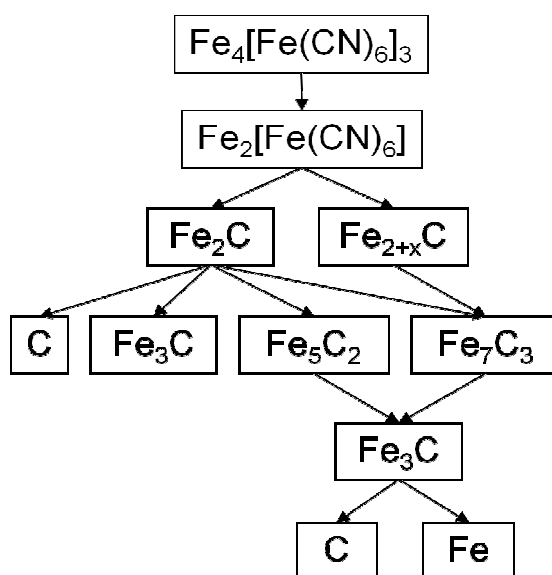
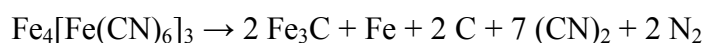
<i>BM4</i>	<i>Dublet</i> <i>(Fe<sub>3</sub>C)</i>	<i>Sextet</i> <i>(Fe<sub>3</sub>C)</i>	<i>Sextet</i> <i>(α-Fe)</i>
<b>A (%)</b>	5,4	86,1	8,5
<b>IS (<i>mms<sup>-1</sup></i>)</b>	0,20	0,18	0,00
<b>QS (<i>mms<sup>-1</sup></i>)</b>	0,97	-	-
<b>ε<sub>Q</sub> (<i>mms<sup>-1</sup></i>)</b>	-	0,01	0,00
<b>B (T)</b>	-	20,8	33,1



Obr. 30: Rentgenové záznam vzorku po vytažení z vysokoteplotní XRD.

Mössbauerovo spektrum vzorku po ukončení in-situ vysokoteplotního XRD a jeho vychlazení na pokojovou teplotu je na Obr. 29, hyperjemné parametry a relativní plochy subspekter jsou zapsány v Tab. 9, XRD záznam je na Obr. 30. Mössbauerovo spektrum obsahuje jeden dublet a dva sextety, příslušející majoritnímu Fe<sub>3</sub>C a minoritnímu α-Fe. Identifikovaný karbid železa obsahuje superparamagnetickou frakci, která se ve spektru projevuje příslušným dubletem (*A* = 5,4 %). Sextet s větším hyperjemným polem odpovídá struktuře α-Fe, která vznikla transformací vysokoteplotní γ-Fe fáze během chlazení vzorku na pokojovou teplotu. V souladu s výsledky Mössbauerovy spektroskopie byly Fe<sub>3</sub>C i α-Fe identifikovány i v záznamu RTG práškové difrakce. Jiné krystalické fáze nebyly metodou XRD identifikovány.

#### 4.5.10. Souhrnný mechanismus tepelného rozkladu Berlínské modři vysokoteplotní XRD v dusíkové atmosféře



Obr. 31: Schéma rozkladné rovnice [vypracovala Claudia Aparacio].

Během in-situ měření v dusíkové atmosféře dochází k postupnému uvolňování CN skupin. S postupně zvyšující se teplotou se začínají atomy železa přeuspořádat a vznikají různé modifikace karbidů železa. Při vyšší teplotě (900 °C) dochází k částečnému rozkladu karbidů na elementární železo a uhlík.



## 5. ZÁVĚR

Cílem práce bylo objasnit mechanismus tepelného rozkladu Berlínské modři v inertních atmosférách metodami TGA a DSC. Nejprve byla použita dusíková inertní atmosféra v prostředí přístroje THASS XP-10, která zřejmě vzhledem k netěsnostem v přístroji nebyla dokonalá. Kvůli tomuto podezření byla použita argonová atmosféra na zařízení STA 449 C. Jako podpůrná metoda byla provedena „in-situ“ vysokoteplotní XRD v dusíkové atmosféře.

Na základě TGA analýzy provedené v dusíkové analýze do teploty 1000 °C byly zvoleny dvě teploty, 640 °C a 800 °C, při kterých došlo k podstatné změně trendu křivky. Transformace vzorku BM1 probíhala do 640°C s hmotnostním úbytkem 52,75%. Poté, od 640 °C do 800 °C, dochází k další přeměně vzorku, tentokrát s hmotnostním přírůstkem 7,05%, který je zřejmě způsoben oxidací. Z tohoto výsledku je patrné, že v prostředí TGA THASS XP-10 nebylo možné dosáhnout ideální inertní atmosféry a v jistém intervalu teplot docházelo k oxidaci vzorku a tvorbě oxidů železa. U vzorku BM3 při žihání na konečnou teplotu 640 °C byl přesto získaný výsledek velice zajímavý. Docházelo k tvorbě superparamagnetického magnetitu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (44,7 at% Fe), který se objevuje poměrně zřídka a karbid železa  $\text{Fe}_3\text{C}$  v podobě cementitu (21,5 at% Fe).

V případě užití argonové atmosféry se vycházelo z termogravimetrické křivky vzorku BM4 žíhaného na konečnou teplotu 1000 °C. Byly pozorovány dvě teploty, 400 °C a 670 °C, při kterých dochází k podstatným změnám ve fázovém složení vzorku. Při první změně (do 400 °C) byl hmotnostní úbytek 24,07%. Ve druhém případě (do 670 °C) došlo k dalšímu hmotnostnímu úbytku 10,15%. U vzorku BM6 žíhaného na konečnou teplotu 400 °C se část původní Berlínské modři transformovala na sloučeninu  $\text{Fe}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  a druhá část zůstala v původní kubické koordinaci Berlínské modři. Ve druhém případě (do 670 °C) se vzorek BM5 přetransformoval na  $\text{Fe}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  a bortící se strukturu Berlínské modři  $\text{Fe}[\text{Fe}_2(\text{CN})_2]$ . V posledním případě (do 1000 °C) jsou výsledkem transformací karbid železa  $\text{Fe}_3\text{C}$  a elementární železo ve strukturních formách  $\alpha$ -Fe a  $\gamma$ -Fe.

Na základě provedených experimentů se jako nejvhodnější přístup k tepelné transformaci Berlínské modři ukázala metoda „in-situ“ vysokoteplotní XRD v dusíkové atmosféře. Hlavní výhodou metody bylo zachování přísně inertní atmosféry po dobu analýzy vzorku. Zamezilo se tak průniku okolní atmosféry, která mohla jak měření,

tak i samotný produkt tepelné transformace znehodnotit. Nejvýznamnějším negativním vlivem se ukázala být přítomnost byť malého množství kyslíku, který snadno oxiduje meziprodukty reakce a výrazně tak ovlivňuje konečné fázové složení produktu rozkladu. U předchozích termogravimetrických měření mohlo dojít k jisté změně ve fázovém složení vzorku po vytažení z TGA. Díky in-situ XRD bylo zjištěno, že Berlínská modř obsahovala minoritní množství sulfidu Jarosit, který při nízkých teplotách zřejmě ustupuje na pozadí záznamu a je tedy těžko identifikovatelný při teplotě 300 °C, kdy záznam obsahuje úzké píky dobře krystalické Berlínské modři. Jarosit se v rozmezí teplot 320 °C až 380 °C transformuje přes síran železitý na oxid železitý, jehož množství je však stále minoritní. Mezi teplotami 600 °C a 900 °C se objevují karbidy železa v několika různých modifikacích. Rozpadající se struktura Berlínské modři, která se nejprve v rozmezí teplot 400 °C a 600 °C transformuje na  $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , je naposledy přítomna při 700 °C. Na konci měření při teplotě 900 °C se ve vzorku nachází majoritní karbid železa  $\text{Fe}_3\text{C}$  a minoritní nestabilní vysokoteplotní kubická  $\gamma$ -Fe fáze, které se transformuje po vychladnutí vzorku na  $\alpha$ -Fe.

Zatímco při tepelném rozkladu Berlínské modři na vzduchu mohou vznikat nanočástice oxidu železitého o velikosti 2 nm, tak při studovaném tepelném rozkladu Berlínské modři v inertní atmosféře probíhající ve vysoké teplotě dochází ke spékání částic na mikročástice.

## 6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- 1) [http://en.wikipedia.org/wiki/Prussian\\_blue](http://en.wikipedia.org/wiki/Prussian_blue)
- 2) [http://de.wikipedia.org/wiki/Berliner\\_Blau](http://de.wikipedia.org/wiki/Berliner_Blau)
- 3) [http://cs.wikipedia.org/wiki/Hexakvanoželeznatan\\_draselný](http://cs.wikipedia.org/wiki/Hexakvanoželeznatan_draselný)
- 4) [http://cs.wikipedia.org/wiki/Spor\\_o\\_rukopisy](http://cs.wikipedia.org/wiki/Spor_o_rukopisy)
- 5) <http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Rk14p.jpg>
- 6) DAVIDSON D., WELO L. A. The nature of Prussian blue. *J. Phys. Chem.* 1928, 32, 8, s. 1191-1196.
- 7) ZBOŘIL R., MACHALA L., MAŠLÁŇ M., SHARMA V. Iron(III) Oxide Nanoparticles in the Thermally Induced Oxidative Decomposition of Prussian Blue,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ . *Crystal Growth & Design*. 2004, Vol.4, No.6, s. 1317-1325.
- 8) INOUE H, NARINO S., YOSHIOKA N., FLUCK E: Thermal Decomposition of Prussian Blue Analogues of the Type  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ . *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung*, 2000, 55b, s. 685-690.
- 9) BUSER, H. J., SCHWARZENBACH D., PETTER W., LUDI A. The Crystal Structure Of Prussian Blue. *Inorganic Chemistry*. 1977, Vol.16, No.11, s. 2704-2710.
- 10) VANÍČEK J., *Metody termické analýzy, TU Liberec*
- 11) <http://nanocentrum.upol.cz/equip/tga.html>
- 12) <http://nanocentrum.upol.cz/equip/sta.html>
- 13) MAŠLÁŇ M., Mössbauerova spektroskopie a její aplikace v chemii, *UP Olomouc*, 1996
- 14) MAŠLÁŇ M., Mössbauerova spektroskopie, *UP Olomouc*, 1992.
- 15) MACHALA L., Habilitační práce, *UP Olomouc*, 2008.
- 16) <http://nanocentrum.upol.cz/equip/ms.html>
- 17) VALVODA V., POLCAROVÁ M., LUKÁČ P., *Základy strukturní analýzy, Karolinum Praha*, 1992.
- 18) [http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap\\_5\\_2\\_metody\\_strukt/kap\\_5\\_2\\_metody\\_strukt.htm](http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_5_2_metody_strukt/kap_5_2_metody_strukt.htm)
- 19) [http://users.humboldt.edu/rpaselk/C431.F08/C431Notes/C431nLec12\\_slide.htm](http://users.humboldt.edu/rpaselk/C431.F08/C431Notes/C431nLec12_slide.htm)
- 20) <http://nanocentrum.upol.cz/equip/xrpd.html>
- 21) APARICIO C., MACHALA L., MARUŠÁK Z., Thermal decomposition of Prussian blue under inert atmosphere. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011