

Magnetické vlastnosti sorbentů na bázi $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$

Magnetic Properties of Sorbents Based on the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$

prof. Dr. RNDr. Jiří Luňáček; doc. Ing. Ondřej Životský, Ph.D.

VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Příspěvek je věnován magnetickým reaktivním sorbentům na bázi $\alpha, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, které úspěšně a rychle rozkládají některé nebezpečné organofosfátové sloučeniny, jako jsou parathion methyl nebo bojové látky soman a VX. Vzorky byly připraveny precipitací uhličitanu ceritého na povrch zrn magnetitu a takto vzniklý prekursor byl následně žíhán 2 h ve vzduchu při kalcinačních teplotách od 300 do 900 °C. Morfologie a struktura prášků byla zkoumána metodou rentgenové difrakce, zatímco magnetické vlastnosti byly analyzovány pomocí hysteretických smyček, Henkelových grafů a funkce charakterizující distribuci spínacích polí. Získané výsledky ukazují silnou korelaci mezi teplotou žíhání, strukturou, magnetickými vlastnostmi a schopností degradace nebezpečných látek. Sorbenty žíhané při teplotě nižší než 600 °C sice obsahují různé druhy oxidů železa (magnetit, maghemit, hematit), ale jejich magnetizace je určena především magnetitem a maghemitem, které mají vysoké hodnoty objemové magnetizace v nasycení. Mezi částicemi převažují dipolární magnetické interakce vznikající při malých magnetických polích a sorbenty vykazují velmi dobrou schopnost degradace. Nárůst kalcinační teploty nad 600 °C způsobuje transformaci magnetitu a maghemitu na hematit, což bylo potvrzeno Mössbauerovou spektroskopií. To vede k nárůstu velikosti částic hematitu a oxidu ceričitého, výraznému zhoršení magnetických vlastností (nárůst koerzivního pole, pokles síly interakcí mezi částicemi) a také ke snížení degradační účinnosti sorbentů.

Klíčová slova: oxid ceričitý; oxidy železa; reaktivní sorbenty; mikrostruktura; magnetické vlastnosti; Henkelovy grafy

Recently, new magnetically separable reactive sorbents based on $\alpha, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ grains and active CeO_2 surface layer, which successfully decompose certain dangerous organophosphate compounds (parathion methyl, chemical warfare agents soman and VX), were discovered. The $\alpha, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ composite materials exhibit the different microstructural and magnetic properties caused by various calcination temperatures in the interval from 300 to 900 °C. The X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy were used to determine microstructural morphology and to better identify iron oxides and their transformations due to heat treatment. Magnetic properties were studied with the use of the hysteresis loops, Henkel plots, and the switching field distribution function (SFD). All samples show the negative Henkel plots implying dominance of the dipolar interactions. According to the position of Henkel minima they can be divided into two groups. The first group consists of the powders annealed at the temperature below 600 °C. We have detected the presence of complex iron-oxides (magnetite, maghemite, hematite) in these samples, but the magnetization is determined predominantly by magnetite and maghemite, both ferrimagnetic oxide phases, yielding high bulk saturation magnetization. Observed negative interactions start practically at zero magnetic field and reach their minima in weak fields of approx. $2.4 - 3.2 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$. Magnetic properties of the samples in the second group reflect the increasing calcination temperature from 700 to 900 °C. The nucleation magnetic fields linearly increase from 40 to $49.52 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ and the minima of the Henkel plots move from 108.8 to $265.7 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$. Changes in the magnetic behavior, when the calcination temperature exceeds 600 °C, are related apparently to the phase transition of the magnetite Fe_3O_4 and maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ to the hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Rapid increase of coercive field corresponds with the growth of the crystallite sizes of the weakly ferromagnetic hematite and cerium dioxide.

Key words: cerium dioxide; iron oxides; reactive sorbents; microstructure; magnetic properties; Henkel plots

Již mnoho let je věnována velká pozornost nanostrukturovaným materiálům z pohledu jejich vědeckého a praktického významu. Tyto materiály vykazují zajímavé a mnohdy neočekávané vlastnosti, a odkrývají tudíž nové možnosti využití v mnoha oblastech vědy a technologií, jako např. ve fyzice, chemii, biologii, elektronice, výpočetní technice atd. [1]. Mnoho z těchto nanomateriálů má také specifické magnetické vlastnosti.

V posledních letech jsou stále více zkoumány magnetické a superparamagnetické nanomateriály na bázi oxidů železa, jako je magnetit Fe_3O_4 , maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ či hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a to vzhledem k jejich aplikacím v různých technologických odvětvích. Jejich částečná modifikace a dopování vede ke vzniku nových materiálů s využitím např. při dávkování léčiv, manipulaci s biologickými objekty, odstraňování

průmyslových polutantů z vody a půdy nebo v plynových senzorech [2, 3].

Tento článek je věnován studiu magnetických vlastností nového druhu magneticky oddělitelného kompozitního materiálu tvořeného zrnou oxidů železa, z větší části maghemitu, a nanokrystalickou povrchovou vrstvou oxidu ceričitého ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$) při pokojové teplotě. Materiál byl úspěšně testován jako tzv. reaktivní sorbent sloužící k rozkladu některých nebezpečných organofosfátových pesticidů (parathion methyl) a chemických bojových plynů (soman a VX) [4]. Studie ukazuje změny v magnetickém chování sorbentů v závislosti na žhacím procesu, neboť schopnost a účinnost degradačního procesu úzce souvisí s kalcinačními (žhacími) teplotami, při nichž byly vzorky připraveny [4]. Podrobná mikrostrukturní analýza těchto sorbentů s pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM a HRTEM), rentgenové difrakce (XRD) a Mössbauerovy spektroskopie byla provedena v práci [5].

Materiál a metody

Magnetické reaktivní sorbenty ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$) byly připraveny kalcinací v muflové peci při kalcinačních teplotách T_{calc} od 300 do 900 °C. Aktivní vrstva CeO_2 byla vytvořena precipitací uhličitánu ceritého na povrch zrn magnetitu Fe_3O_4 . Takto vzniklý prekurzor byl následně kalcinován po dobu dvou hodin na vzduchu při výše zmíněných teplotách. Tímto postupem došlo k rozkladu a oxidaci prekurzoru na oxid ceričitý CeO_2 , zatímco magnetit byl z větší části transformován na maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Velikosti krystalitů d jednotlivých fází byly stanoveny pomocí Scherrerovy rovnice z XRD měření a jsou uvedeny v tab. 1.

Magnetické vlastnosti sorbentů byly zkoumány pomocí vibračního magnetometru (VSM) EV9 firmy MicroSense. Magnetizační křivky na pokojové teplotě byly měřeny při maximálním magnetickém poli $\pm 1600 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ s krokem $1600 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$. Zkoumané magnetické parametry (magnetizace v nasycení a remanenci, koercitivní pole) byly stanoveny z hysterezních smyček s přesností $\pm 1 \%$.

Mezičásticové magnetické interakce byly analyzovány pomocí Henkelova grafu $\delta M(H)$, který je určen tvarem dvou křivek: izotermální remanenční křivky – $IRM(H)$ a stejnosměrné (DC) demagnetizační křivky – $DCD(H)$ [6]. Závislost Henkelova grafu na přiloženém magnetickém poli je dána vztahem

$$\delta M(H) = 2 \frac{IRM(H)}{IRM(\infty)} - \frac{DCD(H)}{DCD(\infty)} - 1, \quad (1)$$

kde $IRM(\infty) \approx DCD(\infty)$ jsou hodnoty IRM a DCD křivek v nasycení. Znaménko hodnot v Henkelově grafu

stanovuje druh mezičásticových interakcí. Při kladných hodnotách ($\delta M(H) > 0$) se předpokládá převaha výměnných interakcí, zatímco záporné hodnoty ($\delta M(H) < 0$) naznačují existenci magnetostatických dipolárních interakcí.

Nukleační chování systému obsahujícího interagující částice může být získáno analýzou rozložení spínacích polí (switching field distribution – SFD) popisující ireverzibilní susceptibilitu κ_{irr}

$$\kappa_{irr}(H) = \frac{d(M_{irr}(H))}{d(H)}, \quad (2)$$

kde

$$M_{irr}(H) = [IRM(\infty) - DCD(H)] / 2IRM(\infty). \quad (3)$$

Maxima $\kappa_{irr}(H)$ křivky odpovídají nukleačnímu poli H_n . Nukleační procesy jsou definovány jako lokalizované nebo delokalizované nestability metastabilního minima energie. Reverzní magnetické pole, při kterém nukleace vzniká, je známé jako nukleační pole H_n [7]. Například jednoduché maximum v $\kappa_{irr}(H)$ křivce vzniklé při nukleačním poli H_n naznačuje jednofázový proces reverzace magnetizace [8].

Výsledky a diskuse

Z tab. 1 a obr. 1 až 3 je zřejmé, že kalcinační (žhací) teplota T_{calc} významně ovlivňuje zkoumané magnetické a mikrostrukturní vlastnosti sorbentů. Podle získaných výsledků můžeme měřené vzorky rozdělit do dvou skupin.

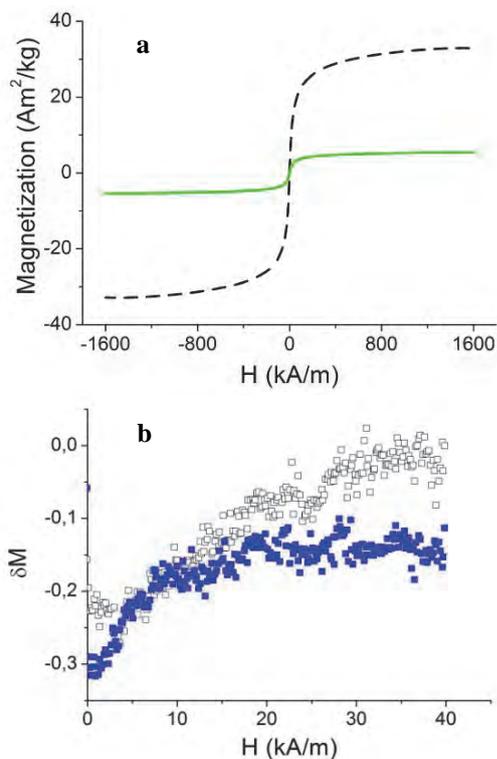
První skupinu tvoří vzorky, které byly kalcinovány při teplotách nižších než 600 °C. Obr. 1 ukazuje hysterezní smyčku a Henkelův graf vzorku kalcinovaného při $T_{calc} = 300$ °C. Je vidět, že vzorek vykazuje následující parametry: (i) nízké koercitivní pole H_c , nízkou remanentní magnetizaci M_r a nejvyšší nasycenou magnetizaci, (ii) negativní mezičásticové interakce s minimem při magnetickém poli $3,3 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$; (iii) velikost krystalitů CeO_2 a maghemitu cca 1,8 nm, resp. 9,9 nm. Pozorované parametry zbývajících dvou vzorků ($T_{calc} = 400$ a 500 °C) jsou podobné, nicméně z tab. 1 je vidět, že hodnoty H_c , M_r , d (CeO_2) slabě rostou a naopak hodnoty magnetického pole a minima v Henkelově grafu slabě klesají s rostoucí teplotou T_{calc} . Velikost maghemitových krystalitů jen nepatrně vzrůstá. Negativní hodnoty $\delta M(H) < 0$ indikují přítomnost magnetostatických dipolárních interakcí, které se začínají projevovat již prakticky při nulovém magnetickém poli. Křivky jsou zřetelně ovlivněny šumem, což se projevuje nevýraznými minimy při nízkých polích, ačkoliv krok měření byl pouze $0,16 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ (obr. 1b). Navíc získané SFD funkce nevykazují žádné extrémy, což znamená, že nukleační pole H_n je blízko nuly.

Tab. 1 Vybrané mikrostrukturní a magnetické vlastnosti $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ sorbentů v závislosti na kalcinační teplotě T_{calc} . H_c – koerzivní pole; M_s – magnetizace v nasycení; M_r – zbytková magnetizace; Henkel min. – magnetické pole minima Henkelova grafu; H_n – nukleační pole; d – velikost krystalitu

Tab. 1 Selected microstructural and magnetic properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ sorbents in dependence on the calcination temperature T_{calc} . H_c – coercive field; M_s – saturation magnetization; M_r – remanent magnetization; Henkel min. – magnetic field of the peak of Henkel plot; H_n – nucleation field; d – size of crystallites

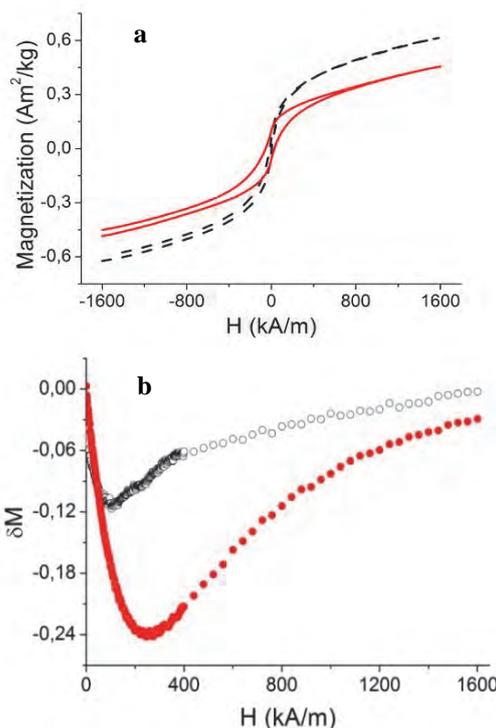
		T_{calc} (°C)					
		300	500	600	700	800	900
H_c	($\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$)	0,64	0,92	0,53	8,93	41,38	72,98
M_s	(Am ² ·kg ⁻¹)	32,92	32,08	5,43	0,61	0,47	0,47
M_r		0,53	0,80	0,09	0,06	0,10	0,12
Henkel min.	(kA·m ⁻¹)	~ 3,3	~ 2,7	~ 0,9	108,8	252,9	265,7
H_n		--	--	--	40,0	44,7	49,5
d CeO ₂	(nm)	1,8	2,8	5,1	10,9	24,3	51,9
d $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$		9,9	9,9	9,9	--	--	--
d $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		--	--	69,8	78,5	119,8	195,5

Vzorky kalcinované při teplotách nad 600 °C jsou ve druhé skupině. Strukturální transformace z maghemitu na hematit byla již ukončena. Velikost krystalitů hematitu, podobně jako CeO₂, významně roste s rostoucí kalcinační teplotou (tab. 1) a přispívá k magnetickému zpevnění sorbentů žíhaných nad teplotou 600 °C.



Obr. 1 Hysterezní smyčky (a) a Henkelovy grafy (b) vzorků žíhaných při teplotách $T_{\text{calc}} = 300$ °C (čárkovaná čára, prázdné čtverce) a $T_{\text{calc}} = 600$ °C (plná čára, plné čtverce)

Fig. 1 Hysteresis loops (a) and Henkel plots (b) of the samples annealed at temperatures $T_{\text{calc}} = 300$ °C (dashed line, open squares) and $T_{\text{calc}} = 600$ °C (solid line, full squares)



Obr. 2 Hysterezní smyčky (a) a Henkelovy grafy (b) vzorků žíhaných při teplotách $T_{\text{calc}} = 700$ °C (čárkovaná čára, prázdné kruhy) a $T_{\text{calc}} = 800$ °C (plná čára, plné kruhy)

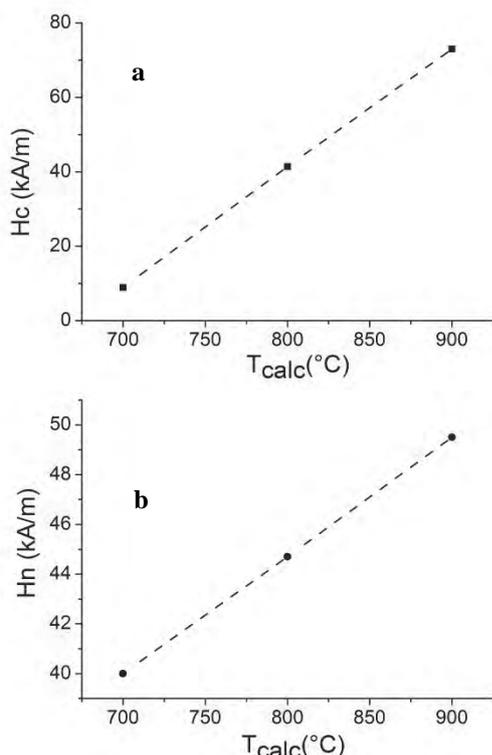
Fig. 2 Hysteresis loops (a) and Henkel plots (b) of the samples annealed at temperatures $T_{\text{calc}} = 700$ °C (dashed line, open circles) and $T_{\text{calc}} = 800$ °C (solid line, full circles)

Důsledkem toho je, že hysterezní smyčky nejsou zcela nasycené při magnetickém poli $\pm 1600 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, jak je zřejmé z obr. 2a pro vzorky kalcinované při $T_{\text{calc}} = 700$ a 800 °C. Hodnoty M_s v tab. 1 reprezentují magnetizaci při magnetickém poli $\pm 1600 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$. Asymetrie obou smyček při záporných magnetických polích jsou způsobeny fluktuacemi magnetizace během zpoždění mezi měřeními. Nejdříve aplikujeme záporné vnější magnetické pole, které se pomalu překlápí do kladných hodnot a asi po 1 hodině se vrací zpět do záporných hodnot. Uvedené časové zpoždění a malé hodnoty magnetizace ($< 1 \text{ Am}^2\cdot\text{kg}^{-1}$) u vzorků žíhaných nad teplotou 600 °C jsou odpovědné za posuny měřeného efektu. Podobně Henkelův graf i SFD funkce dobře korelují s transformací maghemitu v hematit.

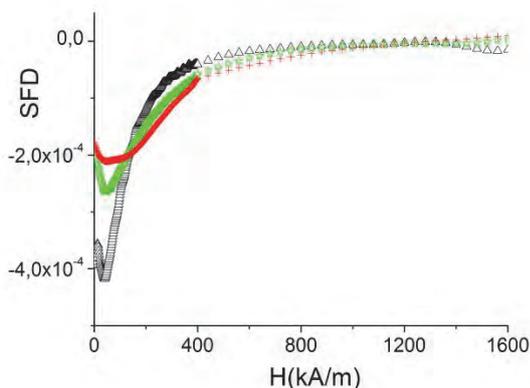
Henkelovy grafy (obr. 2b) vykazují zřetelná minima (měřicí krok v okolí minim byl $1,6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$), jejichž pozice se posouvá směrem k vyšším magnetickým polím a vyšším intenzitám s rostoucí T_{calc} . Intenzita interakcí začíná klesat po dosažení vrcholu a pomalu mizí při vysokých polích. Hodnoty nasycené magnetizace jsou přibližně o dva řády nižší ve srovnání se vzorky z první skupiny a koerzivní pole H_c lineárně roste s rostoucí T_{calc} (obr. 3a). SFD funkce analyzované pomocí rov. (2) a (3) vykazují jednoduché maximum, přičemž šířka píku roste s postupným zvyšováním kalcinační teploty (obr. 4). Analogicky jako H_c , nukleační pole H_n vykazuje lineární závislost na T_{calc} , jak je vidět na obr. 3b. Toto chování jasně ukazuje na

korelaci mezi mikrostrukturou sorbentů a jejich magnetickými vlastnostmi.

Vzorek žíhaný přímo při $T_{calc} = 600\text{ °C}$ vykazuje unikátní „smíšené“ vlastnosti (obr. 1). Nízké hodnoty H_c a tvar Henkelova grafu, prakticky nulové hodnoty H_n a existence krystalitů maghemitu jej řadí spíše do první skupiny, zatímco výrazný pokles M_s a M_r , růst d (CeO_2) a existence krystalitů hematitu tento vzorek řadí spíše do druhé skupiny sorbentů.



Obr. 3 Lineární závislost koerzivního pole H_c (a) a nukleačního pole H_n (b) na kalcinační teplotě v rozmezí 700 – 900 °C
Fig. 3 Linear dependence of the coercive field H_c (a) and the nucleation field H_n (b) on the calcination temperature in the range 700 – 900 °C



Obr. 4 SFD funkce vzorků žíhaných při teplotách $T_{calc} = 700\text{ °C}$ (červená), $T_{calc} = 800\text{ °C}$ (zelená) a $T_{calc} = 900\text{ °C}$ (černá)
Fig. 4 SFD functions of the samples annealed at temperatures $T_{calc} = 700\text{ °C}$ (red), $T_{calc} = 800\text{ °C}$ (green) and $T_{calc} = 900\text{ °C}$ (black)

Tyto závěry dobře korespondují s mikrostrukturální analýzou v pracích [4, 5]. Z praktického hlediska je

důležité, že vysokou degradační účinnost vykazují sorbenty z první skupiny, kde se vyskytuje maghemit. Z hlediska aplikovaného magnetizmu tato práce může přispět k lepšímu pochopení komplikovaného transformačního procesu z γ na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a jeho vlivu na změny magnetických a mikrostrukturálních vlastností během transformačního procesu, i když je zřejmé, že k lepšímu pochopení je třeba provádět mikrostrukturální a magnetická měření i při velmi nízkých teplotách [5].

Závěr

V této práci byly analyzovány magnetické vlastnosti nových nanokompozitních sorbentů na bázi $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$. Byla detailně studována závislost magnetických parametrů hysterezní smyčky, Henkelových grafů, SFD funkcí i velikosti krystalitů na kalcinační teplotě T_{calc} . Vzorky byly rozděleny do dvou skupin podle magnetických vlastností: první skupinu tvoří vzorky žíhané při teplotách pod 600 °C, druhou pak vzorky žíhané při teplotách nad 600 °C. Toto rozdělení je spojené s transformací maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) okolo teploty $T_{calc} = 600\text{ °C}$. Vzorek žíhaný přímo při této teplotě vykazuje smíšené vlastnosti obou skupin. Experimentální výsledky byly navíc podpořeny mikrostrukturálními analýzami.

Poděkování

Tato práce byla podpořena z projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Literatura

- [1] SKOMSKI, R. Nanomagnetism. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15 (2003) R841.
- [2] YU, S.F., WU, G.L., GU, X., WANG, J.J., WANG, Y.N., GAO, H., MA, J.B. Magnetic and pH-sensitive Nanoparticles for Antitumor Drug Delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 103 (2013) 15.
- [3] ASUHA, S., GAO, Y.W., DELIGEER, W., YU, M., SUYALA, B., ZHAO, S. Adsorptive Removal of Methyl Orange Using Mesoporous Maghemite. *Journal of Porous Materials*, 18 (2011) 581.
- [4] JANOŠ, P., KURÁŇ, P., PILAŘOVÁ, V., TRÖGL, J., ŠTĀSTNÝ, M., PELANT, O., HENYCH, J., BAKARDJIEVA, S., ŽIVOTSKÝ, O., KORMUNDA, M., MAZANEC, K., SKOUMAL, M. Magnetically Separable Reactive Sorbent Based on the $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Composite and its Utilization for Rapid Degradation of the Organophosphate Pesticide Parathion Methyl and Certain Nerve Agents. *Chemical Engineering Journal*, 262 (2015) 747.
- [5] LUŇÁČEK, J., ŽIVOTSKÝ, O., JIRÁSKOVÁ, Y., BURŠÍK, J., JANOŠ, P. Thermally Stimulated Iron Oxide Transformations and Magnetic Behaviour of Cerium Dioxide/iron Oxide Reactive Sorbents. *Materials Characterization*, 120 (2016) 295.
- [6] HENKEL, O. Remanenzverhalten und Wechselwirkungen in hartmagnetischen Teilchenkollektiven. *Physica Status Solidi*, 7 (1964) 919.
- [7] SKOMSKI, R., LIU, J.P., SELLMYER, D.J. Quasicoherent Nucleation Mode in Two-phase Nanomagnets. *Physical Review*, 60 (1999) 7359.
- [8] LYUBINA, J. *Nanocrystalline Fe-Pt Alloys: Phase Transformations, Structure and Magnetism*. (Dissertation Thesis) Technische Universität Dresden, 2006, 131 p.