

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Mikroemulzní příprava bimetalových št'avelanů

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

Prohlášení

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

V Olomouci dne

.....

podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu práce Mgr. Petru Novákovi, Ph.D., za odborné vedení práce, pomoc a podporu při realizaci diplomové práce. Dále konzultantovi Mgr. Josefu Koppovi, Ph.D., za cenné rady a pomoc při realizaci diplomové práce. Poděkování patří také Mgr. Vlastimilovi Vrbovi, Ph.D., Mgr. Tomáši Ingrovi za rady a pomoc s charakterizačními technikami.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Bc. Karolína Míčková
Název práce:	Mikroemulzní příprava bimetalových šťavelanů
Typ práce:	Diplomová
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce:	Mgr. Petr Novák, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2022
Počet stran:	51
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český
Abstrakt:	Tato diplomová práce se zaměřuje na přípravu šťavelanů se dvěma strukturně provázanými kovy pomocí mikroemulzní techniky. Touto technikou je možno ovlivňovat velikost a morfologii vznikajících částic. Cílem práce je připravit částice se specifickou morfologií a charakterizačními technikami prokázat strukturní propojení obou použitých kovů.
Klíčová slova:	Bimetalový šťavelan, šťavelan železnato-kobaltnatý, šťavelan železnato-nikelnatý, šťavelan železnato-zinečnatý, morfologie, mikroemulze, precipitace, XRD, SEM

Bibliographical identification:

Author's first name and surname:	BSc. Karolína Míčková
Title	Microemulsion synthesis of bimetal oxalates
Type of thesis:	Master
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor:	Mgr. Petr Novák, Ph.D.
Year of presentation:	2022
Number of pages:	51
Number of appendices:	0
Language:	Czech
Abstract:	This diploma thesis is focused on a preparation of bimetal oxalate particles using a microemulsion method. This method enables a control over size and morphology of the prepared particles. The main aim of this thesis is to prepare particles with specific morphology and verify their bimetallic character through series of experimental techniques.
Keywords:	Bimetal oxalates, iron-cobalt oxalate, iron-nickel oxalate, iron-zinc oxalate, microemulsion, morphology, precipitation, XRD, SEM

Obsah

Úvod.....	7
1. Teoretická část.....	8
1.1. Bimetalové šťavelany	8
1.2. Mikroemulzní technika	10
2. Experimentální část	13
2.1. Postup přípravy	13
2.2. Použité chemikálie	14
2.3. Použité laboratorní přístroje.....	14
2.4. Použité charakterizační techniky	15
2.4.1. Mössbauerova spektroskopie	15
2.4.2. Rentgenová difrakce (XRD)	17
2.4.3. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a prvková analýza (EDX)	19
2.4.4. Měření specifické plochy povrchu pomocí sorpce plynu (BET)	22
2.4.5. In-Situ rentgenová difrakce.....	24
3. Výsledky a diskuze.....	25
3.1. Chemická příprava vzorků.....	25
3.2. Mössbauerova spektroskopie	25
3.3. XRD – krystalická struktura	27
3.4. Morfologie částic	28
3.5. Prvková analýza	31
3.6. Specifická plocha povrchu.....	37
3.7. In-situ XRD.....	38
1. Závěr.....	43
Seznam použitých zdrojů.....	45
Seznam použitých symbolů a zkratek.....	50

Úvod

Mikroemulzní technika je metoda přípravy nanočástic, která zajímavě rozšiřuje klasickou metodu precipitace. Ke srážecím reakcím dochází uvnitř reverzních micel, které fungují jako nanoreaktory, prostorově a elektrostaticky omezující reakční prostor. Díky tomu lze podmínkami syntézy řídit vlastnosti vznikajícího produktu; např. velikost částic nebo tvar.

Diplomová práce se si klade za cíl připravit pomocí mikroemulzní techniky bimetalové šťavelany o specifické morfologii. Práce navazuje na bakalářskou práci autorky, kde byl představen postup pro mikroemulzní přípravu částic šťavelanu železnatého s kontrolovanou morfologií. Vzorky v této práci vykazovali jehličkovou morfologii. Předkládaná diplomová práce tak rozšiřuje tento postup i na přípravu bimetalových šťavelanů, tj. šťavelanů u kterých pozorujeme propojení dvou různých kovů v rámci jediné struktury šťavelanu.

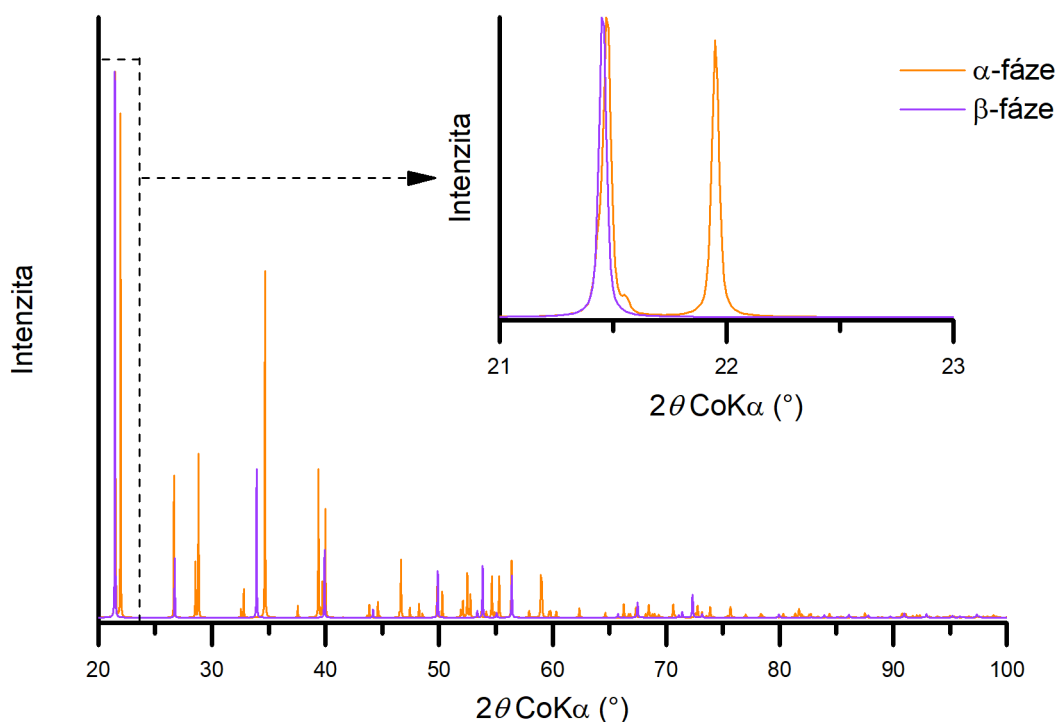
V rámci této práce byly připraveny šťavelany kombinací železo-kobalt, železo-nikl a železo-zinek, které lze v budoucnu použít pro přípravu aplikačně zajímavých feritů. Mimo postup přípravy šťavelanu se práce zaměřuje na komplexní charakterizaci připravených produktů pomocí vybraných technik s cílem potvrdit úspěšnou přípravu šťavelanů s kontrolovanou morfologií a úspěšné provázání obou kovů do jediné struktury, např. metodami skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a prvkové mikroanalýzy (EDX), měření specifické plochy povrchu sorpcí plynu (BET), rentgenové prášková difrakce (XRD) včetně in-situ modifikace pro sledování fázových přeměn a Mössbauerovy spektroskopie.

1. Teoretická část

1.1. Bimetalové šťavelany

Šťavelany, též oxaláty či ethandioáty, jsou skupina organických solí tvořených oxalátovým aniontem s chemickým vzorcem $(C_2O_4)^{2-}$ a kovovým nebo amonným kationtem. Šťavelany jsou odvozeny od kyseliny šťavelové, systematickým názvem ethandiové. Jedná se o nejsilnější dikarboxylovou kyselinu a jednu z nejsilnějších organických kyselin. Oxalátový aniont vzniká odtržením 2 atomů vodíku z její molekuly. Kromě solí bývá oxalátový aniont hojně zastoupen i jako ligand v komplexních sloučeninách. Nejčastěji jsou šťavelany krystalické či amorfní látky nerozpustné ve vodě. Výjimku v rozpustnosti tvoří šťavelany alkalických kovů a šťavelan amonný. Barva šťavelanu může být ovlivněna kovovým kationtem, nebo je bez tohoto ovlivnění bílá [1]. Šťavelany v přírodě vznikají často jako metabolický produkt oxidace uhlovodíků v rostlinách. Spolu s komplexy obsahujícími oxalátový aniont jsou také součástí hornin, půd a sedimentů [2].

Některé jednoduché kovové šťavelany, např. hořčíku, železa nebo niklu vykazují polymorfismus – existenci více krystalických fází. Konkrétně se mohou vyskytovat v jednodlonné α -fázi a ortorombické β -fázi [2]. Vznik těchto fází je ovlivněn podmínkami při chemickém vzniku a krystalizaci. β -fáze obvykle vzniká za běžných laboratorních podmínek, zatímco α -fáze vyžaduje déle trvající teplotní transformaci původní β -fáze při 90 °C [3]. Po této transformaci zůstává α -fáze stabilní i při dalším zvyšování teploty. Srovnání modelových ideálních rentgenových difrakčních záznamů α a β fáze šťavelanu železnatého je vyobrazeno na Obrázku 1. Šťavelan železnatý zde byl vybrán záměrně, protože experimentální část této práce se zaměřuje na přípravu a charakterizaci bimetalových šťavelanů obsahujících právě dvojmocné železo jako jeden ze strukturních kovů. Difrakční záznamy stejné fáze šťavelanů různých kovů se vzájemně liší posunem difrakčních čar. Ten je dán rozdílným mřížovým parametrem pro různé kovy. Charakterizační technika rentgenové difrakce je blíže popsána v kapitole 2.4.2.



Obrázek 1 Model rentgenového difrakčního záznamu polymorfů šťavelanu železnatého vytvořený s pomocí programu VESTA [4].

K chemické přípravě většiny šťavelanů se využívá precipitace, neboli srážení, přičemž jako výchozí reaktanty se používají rozpustné alkalické šťavelany nebo kyselina šťavelová a soli kovů [1]. Při použití směsi solí různých kovů můžeme dosáhnout i propojení těchto kovových kationtů v rámci struktury šťavelanu. Takovéto sloučeniny potom nazýváme bimetalové, též podvojně.

Mezi aplikačně zajímavé bimetalové šťavelany se řadí např. ty, které ve své struktuře propojují použité kovy v poměru 1:2. Při použití železa jakožto jednoho ze strukturních kovů mohou tyto šťavelany sloužit jako prekurzor pro přípravu spinelových feritů termicky indukovanou dekompozicí. Touto cestou lze mimo feritů připravit širokou škálu materiálů pouhou změnou reakčních podmínek, zejména teploty a složení reakční atmosféry. Předností dekompozice oproti „mokrě“ syntéze (z anglického „wet chemistry“) feritových materiálů je relativní jednoduchost a zachování morfologie prekurzoru. Díky tomu lze ve výsledku připravit feritové materiály s morfologií, které jinou syntézou dosáhnout nelze [5].

Při termické dekompozici šťavelanů obecně dochází nejprve k vyvázání molekul vody z krystalické struktury (dehydrataci). Děje se tak v rozmezí teplot zhruba $90\text{--}260^\circ\text{C}$ v závislosti na konkrétním šťavelanu a použité reakční atmosféře. V dalším kroku

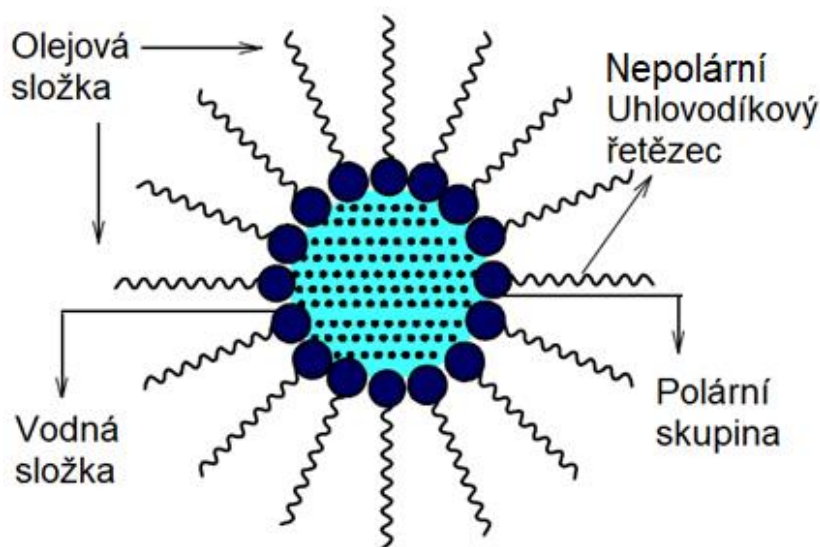
dochází k dekompozici anhydridů šřavelanů na kovové oxidy, uhličitany či atomární kovy a plynný oxid uhelnatý či uhličitý. Teploty těchto přechodů se pohybují v intervalu teplot 170–420 °C, opět v závislosti na konkrétní látce a reakční atmosféře [6], [7]. V případě teplotní dekompozice bimetalových šřavelanů Lisníková a kol. ve své práci uvádí jako druhý krok dekompozice přechod na amorfní fázi, která až při dalším zvýšení teploty zkrystalizovala do čistě spinelové feritové fáze [8]. Uniklé molekuly oxidu uhelnatého, potažmo uhličitého, zanechávají v materiálu výraznou porozitu a zvyšují tím jeho specifickou plochu povrchu [5]. Tento jev rozšřiruje oblast potenciálních aplikací materiálu. Ferity vykazují aplikačně zajímavé magnetické, elektrické a katalytické vlastnosti a také chemickou, tepelnou a mechanickou stabilitu [9].

1.2. Mikroemulzní technika

Oblast potenciálních aplikací každé chemické látky určují zejména vlastnosti související s její morfologií. Je tedy žádané mít možnost tyto vlastnosti kontrolovat při samotné přípravě dané látky. Jedním z možných způsobů je užití mikroemulzní techniky. Ta umožňuje kontrolu zejména velikosti, velikostní distribuce a přednostní orientace růstu částic.

Mikroemulze se definuje jako termodynamicky stabilní směs dvou vzájemně nemísitelných kapalin, obvykle vody a nepolární, obvykle organické, kapaliny označované obecně jako olej, jejichž rozhraní je termodynamicky stabilizováno molekulami surfaktantu – povrchově aktivní látky s amfifilním charakterem, a případným ko-surfaktantem, nejčastěji alkoholem s krátkými řetězci. Poměr těchto dvou kapalných složek musí být takový, aby minoritně zastoupená složka vytvořila uvnitř majoritní spojité složky nejčastěji sférické „kapičky“ velikosti 10–100 nm. Právě tento poměr umožňuje spontánní vytvoření termodynamicky stabilní soustavy [10]. Při větším zastoupení minoritní složky se složky spontánně oddělují a jsou opticky rozeznatelné, zatímco mikroemulze je čirá, případně zabarvená rozpuštěnými ionty. Molekuly surfaktantu obklopují kapičky minoritní fáze a vytvářejí tím micely. Jako micely bývají někdy označované pouze mikroemulze s minoritní olejovou složkou, mikroemulze obsahující minoritní vodnou složku jsou označované jako reverzní micely. U reverzních micel je dále důležitou charakteristikou molární poměr vody a surfaktantu, protože ovlivňuje jejich velikost a tvar [11]. Schéma reverzní micely je vyobrazeno na

Obrázku 2. Schéma obsahuje kromě popisu jednotlivých složek i popis částí amfifilní molekuly surfaktantu.



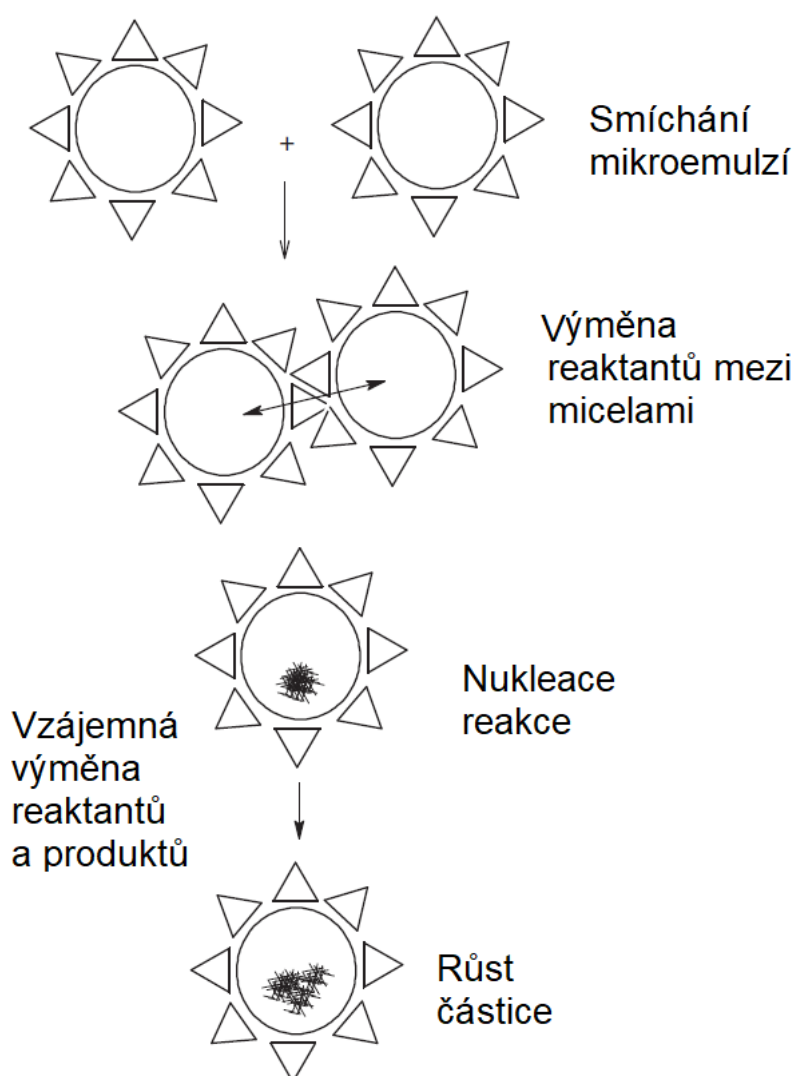
Obrázek 2 Schéma reverzní micely s popisem složek a částí molekuly surfaktantu (převzato a přeloženo z [11]).

Pro chemické reakce mohou micely sloužit jako nanoreaktory. Vlivem dynamické povahy mikroemulzí se micely neustále pohybují Brownovým pohybem, při němž se vzájemně sráží. Každá srážka má za následek dočasné splnutí a výměnu jejich obsahu. Micely vzniklé opětovným oddělením potom obsahují směs obsahů původních micel [11]. Pokud použijeme jako minoritní složku mikroemulze roztoky reaktantů, můžeme od produktu očekávat vlastnosti předurčené vlastnostmi micel – zejména pak velikostní a tvarové omezení. Micely pro vznikající částice produktu představují šablony. Velikost a tvar částic určují faktory jako velikost micely, druh použitého surfaktantu a ko-surfaktantu, pH, koncentrace reaktantů a přítomnost dalších iontů [12]. Jak bylo ukázáno ve studii Chen a kol., změnou parametrů mikroemulze lze dosáhnout různých morfologií vzniklých částic [13]. Nejčastěji však mají podlouhlý tvar s rozměry v řádech nm až μm [5], [11], [14]. Vzniklé částice zároveň bývají monodisperzní. Vrstva surfaktantu navíc zabraňuje jejich agregaci [15].

Grafické schéma reakčního mechanismu mikroemulzních příprav je vyobrazeno na Obrázku 3. Po určitém počtu kolizí se v micelách vytvoří počet molekul produktu dostatečný ke krystalické nukleaci. S dalším přidáváním produktu molekuly krystalizují na tomto zárodku a částice roste [11].

V případě reakcí, které probíhají až při dodání aktivační energie např. zářením, postačuje rozpustit reaktanty pouze v jedné mikroemulzi. U spontánně probíhajících reakcí, jako je např. precipitace, je třeba jeden, případně vícero z reaktantů dodat do mikroemulze samostatně, buďto prostřednictvím druhé, či několika mikroemulzí nebo přímým přidáním v kapalně či plynné fázi [11].

Pomocí mikroemulzní techniky byly v minulosti již připraveny nanočástice např. čistých kovů [16]–[19], polovodičových sloučenin [20], [21], kovových oxidů [22], [23], kompozitů [24], [25] či polymerů [26], [27].



Obrázek 3 Schéma reakčního mechanismu mikroemulzních příprav (převzato a přeloženo ze zdroje [11]).

2. Experimentální část

2.1. Postup přípravy

Postup přípravy jednotlivých vzorků vychází z poznatků uvedených v mé bakalářské práci, která je zaměřena na vyladění reakčních podmínek mikroemulzní přípravy šťavelanu železnatého, přičemž cílem je dosáhnout optimální uniformní morfologie vzniklých částic[28]. Tyto poznatky jsou v současné práci rozšířeny o poznatky uvedené v bakalářské práci Soni Lisníkové, která je zaměřena na optimalizaci chemické přípravy bimetalových šťavelanů[29].

V prvním kroku byly připraveny 2 totožné kádinky mikroemulzí. Každá z nich se skládala z 40 ml ethylenglykolu, 16 ml deionizované vody a 4 mmol surfaktantu dodecylsírany sodného (SDS). Mikroemulze byly homogenizovány pomocí magnetické míchačky s rychlostí otáčení přibližně 400 otáček za minutu po dobu 1,5 hodiny. Po úplné homogenizaci, která se projevuje změnou barvy roztoku z bílé na čirou, byly v jednotlivých kádinkách rozmíchány reaktanty. V první z kádinek byly rozmíchány 4 mmol šťavelanu sodného $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, v druhé směs 2,6 mmol hexahydrátu síranu diamonno-železnatého $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 1,3 mmol chloridu příslušného druhého kovu. Po jejich 20hodinovém rozmíchání byl roztok směsi iontů 2 kovů převeden do injekční stříkačky a pomocí injekční pumpy rychlostí 5 ml/h přimíchán do roztoku $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Při smíchávání bylo důležité zajistit, aby roztok iontů kovů přikapával doprostřed kádinky. Bylo tím zajištěno, že se roztoky správně smíchají a vznikající produkty se nebudou usazovat na stěně kádinky. Chemická reakce se nechala plně proběhnout po dobu 24 hodin a poté byl produkt reakce zfiltrován za sníženého tlaku a několikrát promyt deionizovanou vodou a etanolem. Celý proces probíhal za běžných laboratorních podmínek. Zfiltrované a promyté produkty byly vysušeny v průtokové dusíkové atmosféře a dále skladovány v uzavřených vzorkovnicích v běžných laboratorních podmínkách.

Vzorky byly označeny sériovým označení KB0X_M, kde X značí pořadové číslo vzorku a M chemickou značku druhého kovu. Celkově byly připraveny 3 bimetalové vzorky obsahující kobalt, nikl a zinek. Kromě těchto vzorků byl stejným postupem připraven i referenční vzorek KB_ref obsahující pouze železo.

2.2. Použité chemikálie

K přípravě všech vzorků byly použity pouze chemikálie v analytické p.a. kvalitě bez dalších úprav a čištění. Jejich seznam včetně molárních hmotností a dodavatelů je zobrazen v Tabulce 1. Kromě uvedených chemikálií byla použita také deionizovaná voda.

Tabulka 1 Seznam použitých chemikálií a jejich dodavatelů.

Název	Chemický vzorec	Molární hmotnost	Dodavatel
Ethylenglykol	$C_2H_4(OH)_2$	62,07 g/mol	Penta s.r.o.
Dodecylsíran sodný	$NaC_{12}H_{25}SO_4$	288,38 g/mol	Lach-Ner, s.r.o.
Šťavelan sodný	$Na_2C_2O_4$	134,00 g/mol	Penta s.r.o.
Síran diamonno-železnatý hexahydrát	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	392,14 g/mol	Penta s.r.o.
Chlorid nikelnatý hexahydrát	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	237,69 g/mol	Penta s.r.o.
Chlorid kobaltnatý	$CoCl_2$	129,83 g/mol	Merck
Chlorid zinečnatý	$ZnCl_2$	136,29 g/mol	Lach-Ner, s.r.o.
Ethanol	C_2H_5OH	46,07 g/mol	Lach-Ner, s.r.o.

2.3. Použité laboratorní přístroje

K navážkám byly použity analytické váhy Kern ABJ-NM/ABS-N a vážicí papírky. Navážky byly váženy s přesností na 3 desetinná místa.

K míchání roztoků byly použity magnetické míchačky Wisd WiseStir MSH-20A s možností míchání až 1500 ot/min a hladká tyčinková míchátko s průměrem 6 mm a délkou 30 mm.

Dále byly použity programovatelné injekční pumpy NE-1000 s lineárním dávkováním a injekční stříkačky o objemu 60 ml zakončené hadičkou.

Filtraci za sníženého tlaku zajišťovala skleněná zábrusová aparatura napojená na membránovou vývěvu Welch MP 101 Z s nejvyšším dosažitelným vakuem 8 mbar při

rychlosti odsávání 1 m³/h. Vzorčky byly filtrovány přes membránové filtry s velikostí pórů 220 nm.

2.4. Použité charakterizační techniky

Všechny vzorčky byly charakterizovány pomocí následujících technik. Cílem charakterizace bylo potvrdit bimetalovost, tj. usazení obou kovů v rámci jediné krystalické struktury, a studium morfologie vzorků a vlastností s ní spojených.

2.4.1. Mössbauerova spektroskopie

První použitou charakterizační technikou byla Mössbauerova spektroskopie. Tato technika se používá k určení vlastností pevných látek jako jsou oxidační stavy atomů v chemických vazbách, strukturní pozice atomů či fázové složení, a magnetické vlastnosti. Princip metody spočívá v bezodrazové rezonanční emisi a absorpci gama záření jádry atomů studovaného vzorku, tzv. Mössbauerově jevu. V případě emise fotonu jádrem vázaným v krystalické mříži hovoříme o bezodrazové emisi, protože hybnost zpětného rázu emise je pohlcena krystalickou mříží. Energie takového fotonu je dána vlastnostmi jaderného přechodu. Zároveň ale dochází k rozšíření její emisní čáry z důvodu kmitavého pohybu jader. Tento pohyb zapříčiňuje u fotonů Dopplerův efekt. Aby došlo k rezonanční absorpci, musí být energie jaderného přechodu absorbujícího jádra shodná s energií emitovaného fotonu. Zmíněný Dopplerův efekt, projevující se i u absorbujícího jádra, zde způsobuje, že se emisní a absorpční čára plně nepřekrývají a k rezonanční absorpci tedy může dojít jen s určitou pravděpodobností. Čím více jádra ve vazbách kmitají, tím pravděpodobnost klesá. Z toho důvodu je Mössbauerův jev pozorovatelný jen u pevných látek [30].

Další jevy, které ovlivňují pozici a šířku absorpční čáry jsou interakce jádra se svým okolím. Zejména interakce elektrického náboje jádra s okolními elektrony, elektrického kvadrupólového momentu jádra s nehomogenním elektrickým polem nesymetricky rozložených elektronů a magnetického momentu jádra s magnetickým polem. První zmíněná interakce vede k posunu absorpční čáry vůči emisní čáře zdroje, tzv. izomernímu neboli chemickému posunu δ . Druhá zmíněná interakce způsobuje rozštěpení čáry na dublet, tzv. kvadrupólové štěpení ΔE_Q . Třetí interakce zapříčiňuje rozštěpení čáry na multiplet, tzv. magnetické dipólové štěpení. Těmto parametrům

říkáme hyperjemné a představují nejdůležitější parametry mössbauerovských spekter [30].

Aby bylo možné proanalyzovat hyperjemné parametry studovaného vzorku, je třeba zajistit, aby jaderné přechody zdroje gama záření odpovídaly jaderným přechodům vzorku a měly co nejužší spektrální čáru s co nejmenšími hyperjemnými parametry. To lze nejlépe zajistit použitím stejného izotopu, jaký je zastoupen i ve vzorku, zavedeného do krystalické mříže s kubickou symetrií. K definované jemné energetické modulaci emisní čáry odpovídající absorpčnímu spektru vzorku je dále potřeba vyvolat Dopplerův efekt relativním pohybem zářiče a vzorku. Tento pohyb zajišťuje pohybové zařízení, které nese buď zářič nebo vzorek. Podle typu spektrometru může být rychlost pohybového zařízení konstantní, v tom případě se jednotlivé body spektra zachytí při samostatných cyklech měření, nebo periodicky se měnící, v tom případě je spektrum měřeno kontinuálně multikanálovým detektorem.

Měření nejčastěji probíhá v transmisním uspořádání, kdy se vzorek nachází mezi zdrojem gama záření a detektorem. Pro zajištění propustnosti pro nerezonanční záření musí být vzorek dostatečně tenký. Detektory intenzity prošlého záření se nejčastěji používají proporcionální, fungující na principu lavinové ionizace detekčního plynu při průletu gama fotonu, scintilační nebo polovodičové. Naměřené spektrum se pak skládá z absorpčních čar směřujících k nižším intenzitám, kdy nejnižší naměřená intenzita odpovídá rezonanční absorpci. Na vodorovnou osu spektra se obvykle vynáší rychlost pohybu zářiče vůči vzorku ve směru shodném a opačném ke směru emitovaných fotonů.

Nejčastěji studovaných chemickým prvkem, který splňuje požadavky Mössbauera je železo, konkrétně jeho izotop ^{57}Fe . Jako zdroj gama záření se používá kobaltový izotop ^{57}Co , který přechází na izotop ^{57}Fe elektronovým záchytem za doprovodu vyzáření fotonů o energiích 136,5 keV, 122,1 keV a 14,4 keV. Poslední z nich vyhovuje podmínkám Mössbauera jevu. Dalšími studovanými prvky mohou být např. cín, zlato, europium nebo germanium [31].

Přístrojové vybavení a experimentální uspořádání

Mössbauerovská ^{57}Fe spektra připravených vzorků byla měřena pomocí Mössbauera spektrometru OLTWINS. Spektra byla změřena v transmisním uspořádání, za pokojové

teploty, se zářičem ^{57}Co jako zdrojem gama záření. Data byla vyhodnocena pomocí softwaru MossWinn 4.0 [32].

2.4.2. Rentgenová difrakce (XRD)

Další použitou charakterizační technikou byla prášková rentgenová difrakce, zkráceně XRD. Jedná se o nedestruktivní metodu studia krystalické struktury pevných látek, která využívá interakce monochromatického rentgenového záření s krystalickým materiálem zkoumaného vzorku. Konkrétně se zde využívá zejména elastický Thompsonův rozptyl, při němž se nemění energie dopadajících fotonů, pouze jejich směr. Krystalická mříž studovaného materiálu zde sehrává roli difrakční mřížky. Paprsky odražené od soustavy rovin této mříže spolu interferují a vytváří tím intenzitní maxima v místech, která splňují Braggovu difrakční podmínku zapsanou rovnicí

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

kde d_{hkl} značí vzdálenost dvou krystalických rovin, θ velikost úhlu dopadajícího rentgenového paprsku, λ jeho vlnovou délku a n představuje řád difrakce. Braggova rovnice představuje jednorozměrné zjednodušení Laueho difrakčních podmínek, které definují směr difraktovaného záření ve třech souřadných směrech. Pracují při tom s pojmem reciproké krystalické mřížky, která popisuje krystal v prostoru prostorových frekvencí.

Úhly θ splňující Braggovu podmínku jsou zjišťovány postupným skenováním detektorem, který se vůči studovanému vzorku pohybuje pod úhlem 2θ . Vzorek se při tom nachází na stolečku mezi zdrojem kolimovaného rentgenového svazku a detektorem. Pohyb zdroje, detektoru a vzorku zajišťuje goniometr. Pro práškové vzorky je typické měření v rozsahu 2θ mezi 5° a 70° [33]. Výsledkem skenu je difrakční záznam, též difraktogram, zobrazující závislost intenzity difraktovaného záření obvykle na velikosti úhlu 2θ . Alternativou skenování bodovým detektorem je použití plošného detektoru, např. RTG citlivého filmu či luminofor nebo CCD kamery [34].

Zdrojem rentgenového záření bývá RTG lampa neboli rentgenka. Její princip fungování spočívá v urychlování elektronů uvolněných ze žhaveného vlákna katody proti terčíku, ze kterého jsou vyrazeny sekundární elektrony z vnitřních energetických hladin atomových obalů. Při relaxaci elektronů z energeticky vyšších hladin vzniká

charakteristické rentgenové záření. Při tomto procesu se většina energie přeměňuje na teplo, proto rentgenky vyžadují chlazení.

Charakteristické rentgenové záření se obvykle skládá z několika energetických složek, nejčastěji K_{α} a K_{β} spektrálních čar a jejich subkomponent. Konkrétní vlnové délky jednotlivých čar závisí na materiálu terčíku. Nejčastěji používanými materiály jsou měď, kobalt nebo molybden. Pro potřeby rentgenové difrakce je nutné pomocí fóliových nebo krystalových monochromátorů odstranit nežádoucí složky. Subkomponenty zbylé K_{α} složky jsou spektrálně dostatečně blízké a není třeba je dále filtrovat. Při výpočtech a korekcích se počítá s jejich průměrnou vlnovou délkou. Intenzita těchto dvou subkomponent je v poměru 2:1 [33].

Rentgenový svazek je dále kolimován, jak na straně zdroje, tak na straně detektoru. Ke kolimaci se používají kombinace jednoduchých štěrbin, Sollerových štěrbin nebo Göbelova zrcadla. Sollerovy štěrbin jsou soustava paralelních, ekvidistantních plíšků zajišťujících omezení rozbíhavosti svazku vůči rovině vzorku. Göbelovo zrcadlo je vícevrstvá struktura umožňující optickou úpravu dráhy rentgenového paprsku. Volbou materiálů a tloušťkou vrstev také umožňuje filtraci nežádoucí spektrální čáry [35].

Detektor může být obdobně jako u předchozí techniky proporcionální, dále scintilační, polovodičový nebo např. CCD.

Kromě práškových vzorků je metoda rentgenové difrakce vhodná pro monokrystalické i polykrystalické látky a tenké vrstvy. Hlavním požadavkem na zkoumané vzorky je nekonečná tloušťka pro rentgenové záření, hladký povrch, v případě práškových vzorků potlačení přednostní orientace.

Vyhodnocení difrakčních záznamů může usnadnit databáze difrakčních záznamů a databáze struktur. Nejčastěji používanou je databáze COD (Crystallography Open Database) [36].

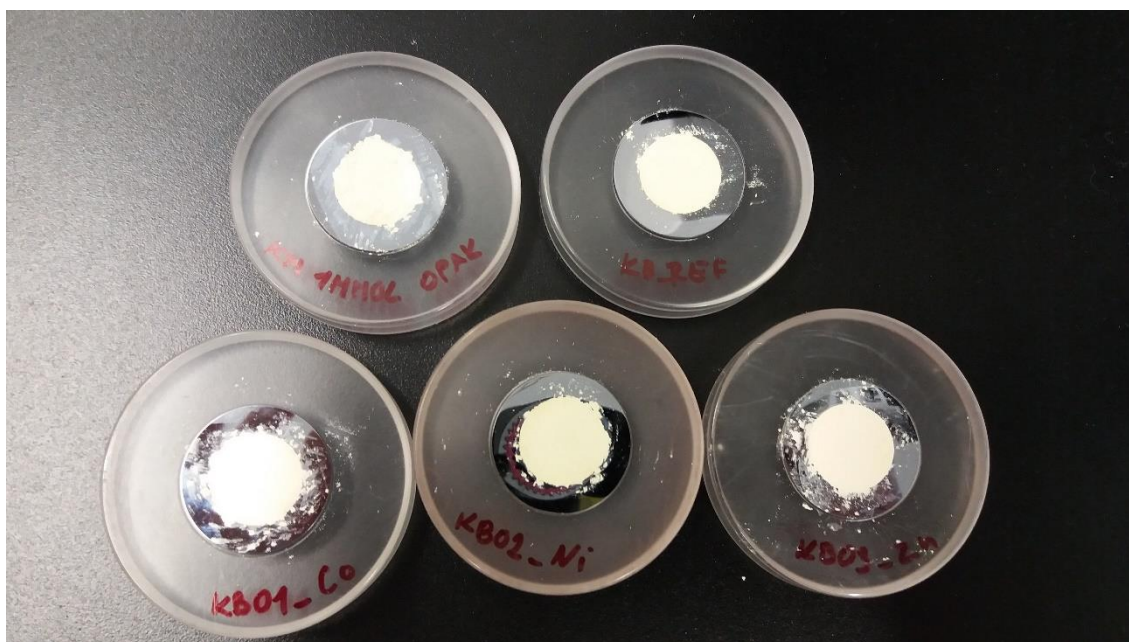
Přístrojové vybavení a experimentální uspořádání

Difrakční záznamy vzorků byly pořízeny užitím difraktometru D8 ADVANCE od firmy Bruker v Bragg-Brentanově uspořádání. Zdrojem rentgenového svazku zde byla K_{α} čára kobaltové RTG lampy. Její subkomponenty $K_{\alpha 1}$ a $K_{\alpha 2}$ mají vlnové délky 1,789 Å a 1,793 Å. Parametry lampy byly nastaveny na 35 kV a 40 mA. RTG svazek byl na straně zdroje upraven pomocí jednoduché štěrbin o šířce 0,6 mm a Sollerových štěrbin

s úhlovým omezením $2,5^\circ$ a na straně detektoru pomocí Sollerových štěrbin s úhlovým omezením $2,5^\circ$ a monochromátorem v podobě železné fólie o tloušťce $20\ \mu\text{m}$. Signál byl detekován pozičně citlivým detektorem LYNXEYE.

Rozsah měřených úhlů 2θ byl zvolen (10–100) $^\circ$, přičemž změna tohoto úhlu byla realizována symetrickým pohybem zdroje a detektoru na goniometru. Tento typ měření nese přístrojové označení „Coupled twotheta/theta“.

Vzorky byly před samotným měřením drceny v achátové třecí misce pro potlačení přednostní orientace a zarovnány do měřících držáků, viz foto na Obrázku 4. Na tomto obrázku je vyobrazen kromě vzorků KB série i vzorek KM_1mmol_opak, který sloužil k ověření reprodukovatelnosti postupu přípravy, ale jeho charakterizace není součástí této práce. Naměřená data byla vyhodnocena pomocí softwaru DIFRAC.EVA, kde byla srovnána se známými difrakčními záznamy bimetalových šřavelanů.



Obrázek 4 Série vzorků připravených pro XRD.

2.4.3. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a prvková analýza (EDX)

Další použitou charakterizační metodou byla skenovací elektronová mikroskopie, zkráceně SEM. Tato zobrazovací technika využívá interakce svazku urychlených elektronů se studovaným vzorkem. Těmto urychleným elektronům můžeme podle korpuskulárně-vlnového dualismu připsat vlastnosti vln a připodobnit je

k elektromagnetickému záření s de Broglieho vlnovou délkou $\lambda = \frac{h}{m_e v}$, kde h je Planckova konstanta, m_e je hmotnost elektronu a v jeho rychlost. Ta závisí na velikosti urychlovacího napětí U a dosahuje hodnot blízcích se rychlosti světla. Po zahrnutí relativistických vztahů dostáváme používaný přibližný vztah pro vlnovou délku elektronů

$$\lambda \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0 e U}} = \frac{1,226}{\sqrt{U}}, \quad (1)$$

kde m_0 je klidová hmotnost elektronu a e elementární náboj. Typicky bývají hodnoty vlnové délky v řádech 0,01 nm, tedy o 4 řády menší, než je vlnová délka viditelného světla. Mají tedy i o 2–3 řády větší rozlišovací schopnost [37].

Ve skenovací elektronové mikroskopii se využívá interakcí s povrchovou vrstvou vzorku, konkrétně pružného a nepružného rozptylu, které způsobují zpětný rozptyl dopadajících primárních elektronů (režim BSE) a vyrazení sekundárních elektronů (režim SE). Zpětně odražené elektrony mají obecně větší energii než sekundární a nesou informaci o průměrném protonovém čísle v daném místě vzorku. Oproti tomu sekundární elektrony s malou energií nesou informaci o povrchové topografii vzorku. Jak už název techniky napovídá, svazek elektronů skenuje povrch vzorku a obraz je vytvářen bod po bodu. Elektronová mikroskopie je užívána také v transmisním uspořádání, zkráceně TEM, které umožňuje studium atomové struktury tenkých vzorků.

Zdrojem elektronů v elektronovém mikroskopu bývá katoda elektronového děla. Nejčastěji se používají katody uvolňující elektrony termoemisí nebo autoemisí. Termoemisní katody bývají nejčastěji vyrobeny z wolframového vlákna vytvarovaného do tvaru písmene V, nebo z krystalu hexaboridu lanthanu LaB_6 s hrotem. Při termoemisí dochází k překonání výstupní energie elektronů žhavením katody na vysokou teplotu. Oproti tomu z nežhavených autoemisních katod jsou elektrony vytrhávány pomocí silného vnějšího elektrického pole. Jejich intenzita je větší, ale vyžadují vyšší provozní vakuum.

Od zdrojů elektronů pro elektronovou mikroskopii se očekává vysoká intenzita elektronového svazku a malé rozpětí energií elektronů.

Elektronový svazek je dále při průchodu tubusem mikroskopu fokusován do jednoho bodu na povrchu vzorku pomocí série solenoidů – elektromagnetických čoček. Dráha svazku je ovlivněna jejich magnetickým polem obdobně, jako je ovlivňována dráha

světelného paprsku optickou čočkou. K dosažení ideálních vlastností svazku se dále používají clony.

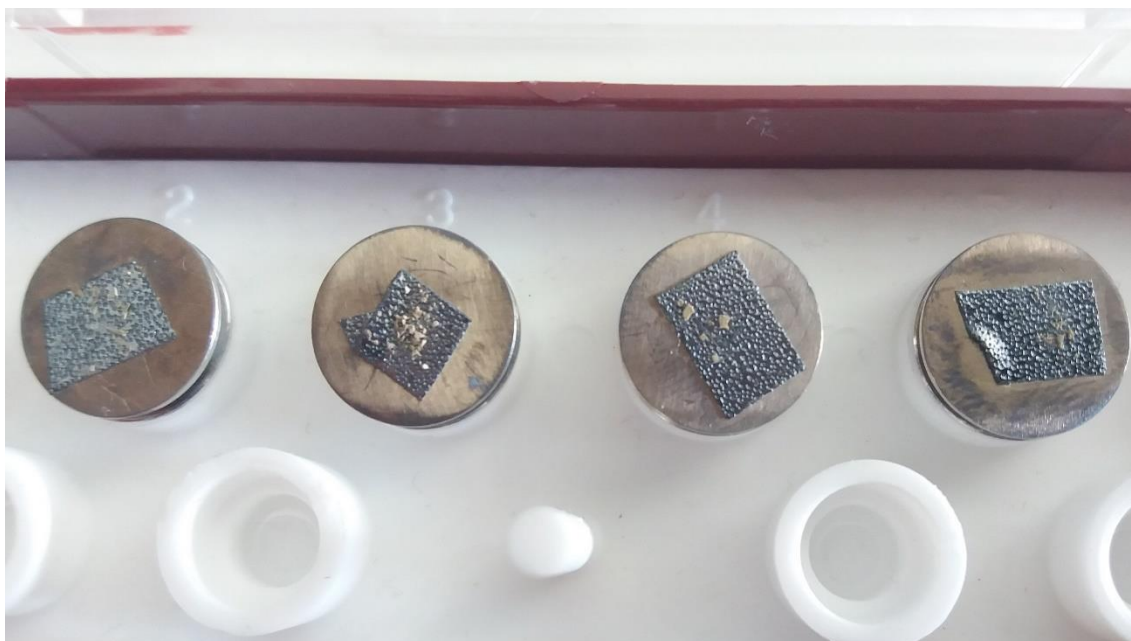
Elektrony po interakci se vzorkem jsou detekovány pomocí urychlovací mřížky a scintilátoru s fotonásobičem. Tento signál je dále zpracován softwarově do podoby obrazu studovaného vzorku.

Při vyražení sekundárních elektronů a relaxaci elektronů z energeticky vyšších hladin zasažených atomů dochází také ke vzniku fotonů charakteristického rentgenového záření. Každý chemický prvek má charakteristické tabelované hodnoty energií těchto fotonů, lze je tedy využít pro prvkovou analýzu studovaného vzorku. K detekci se nejčastěji používají detektory na principu opačně polarizované PIN diody a spektrum může být vytvořeno na základě rozdělení rentgenovských fotonů podle jejich energie, tato metoda nese zkratku EDS nebo EDX, a nebo méně častěji podle jejich vlnové délky, WDS [37].

Přístrojové vybavení a experimentální uspořádání

Morfologie vzorků byla studována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu VEGA3 LMU v režimu sekundárních elektronů. Jako zdroj elektronů byla použita LaB₆ katoda. Pro dobré srovnání byly snímky pořízeny při zvětšení přibližně 10 000 krát a 50 000 krát. Konkrétní hodnoty zvětšení a urychlovacího napětí jsou uvedeny na jednotlivých snímcích. Pro lepší odvod elektrického náboje ze vzorků byla na jejich povrch nanesena 20 nm tlustá vrstva chromu pomocí modulární naprašovačky QT 150T ES a chromového terčíku. Chrom byl z dostupných kovů vybrán záměrně, protože jeho rentgenový EDX signál je ve spektru nejlépe odlišitelný od všech kovů vyskytujících se ve vzorcích. Vzorky připravené k měření jsou zobrazeny na Obrázku 5.

Dále byla pomocí stejného skenovacího elektronového mikroskopu provedena prvková analýza EDX. V rámci této analýzy bylo provedeno mapování vybraných chemických prvků, konkrétně železa a příslušného druhého obsaženého kovu, na snímcích pokud možno jednotlivých částic. Cílem bylo zjistit, zda jsou oba kovy v částicích rozloženy rovnoměrně a tím prokázat jejich strukturní provázání. Mapování každého snímku probíhalo po dobu 2 minut.



Obrázek 5 Vzorky připravené pro měření pomocí SEM. Vzorky jsou pokryté naprášenou vrstvou chromu. Zleva KB_ref, KB01_Co, KB02_Ni a KB03_Zn

2.4.4. Měření specifické plochy povrchu pomocí sorpce plynu (BET)

Jednou z nejvýznamnějších morfologických vlastností materiálů je jejich specifická plocha povrchu. K jejímu měření byla použita metoda sorpce plynu.

Podstatou této metody je sledování adsorpce měřícího plynu – adsorptiva na povrchu studovaného vzorku – adsorbentu. Provádí se tak postupným přidáváním definovaného množství adsorptiva do prostoru měřící cely se vzorkem a měřením adsorbovaného množství tohoto plynu – adsorbátu v tomto prostoru při konstantní teplotě, přičemž toto měření může být prováděno volumetricky, tedy určováním podle změny tlaku v cele, případně gravimetricky, podle změny hmotnosti. Druhou částí procesu je sledování desorpce s obdobným postupem. Grafickým výstupem tohoto měření je potom adsorpční izoterma reprezentující závislost množství adsorbátu na relativním tlaku, přičemž tento tlak je vztažen k saturačnímu tlaku. Tvar izotermy může být různý a je dán vlastnostmi studovaného materiálu jako jeho porozita a síla interakcí mezi adsorbentem a adsorbátem. Přítomnost pórů s velikostmi cca 2–50 nm způsobuje vznik hysterezních smyček mezi adsorpční a desorpční částí izotermy. Obecně IUPAC definuje 6 typických průběhů a 5 typů hysterezních smyček odpovídajících typickým

vlastnostem materiálů. Tvar hystereze je určen typem porozity – velikostí pórů a jejich tvarem [38].

Jako adsorptivum se standartně používá dusík. Měření s jeho použitím se provádějí při teplotě 77 K. Mimo něj je doporučeno také použití argonu pro přesnější měření mikroporézních vzorků, kryptonu pro vzorky s velmi nízkou specifickou plochou povrchu, či oxidu uhličitého [38].

Vzorek musí být před samotným měřením zbaven povrchové vlhkosti a nečistot zvýšením teploty, vakuem nebo průtokem inertního plynu. Množství vzorku by mělo být zvoleno tak, aby se jeho celková absolutní plocha vzorku v cele pohybovala okolo 10–20 m².

Ke kvantitativnímu popisu studovaného materiálu se používají modely popisující tvar izotermy matematicky. Nejčastěji používaným je teorie BET (Brunauer-Emmett-Teller). Tento model dobře popisuje izotermy typu II a IV rovnicí

$$\frac{n_a}{n_m} = \frac{C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 - (C-1) \frac{p}{p_0}\right]}, \quad (2)$$

kde n_a značí naměřené množství adsorbátu, n_m množství adsorbátu v monovrstvě, C empirickou konstantu vyjadřující míru interakce a $\frac{p}{p_0}$ relativní tlak. Model předpokládá tvorbu neomezeného počtu adsorbovaných vrstev (nekonečno při saturačním tlaku), které mají s výjimkou první vrstvy stejné vlastnosti (stejnou adsorpční energii). Vznik monovrstvy je na izotermě představován bodem B. V okolí tohoto bodu, to je při hodnotách relativního tlaku okolo 0,05–0,3, má nárůst adsorbovaného množství plynu na relativním tlaku lineární charakter. Právě z této oblasti závislosti je možné určit hodnotu specifické plochy povrchu pomocí linearizovaného tvaru rovnice (2)

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) n_a} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0}. \quad (3)$$

Veličiny n_m a C důležité pro výpočet specifické plochy povrchu jsou dány směrnici lineární závislosti a jejich průsečíkem se svislou osou [38].

Přístrojové vybavení a experimentální uspořádání

Adsorpční izotermy byly naměřeny užitím adsorpčního analyzátoru Autosorb iQ firmy Quantachrome Instruments. Izotermy byly měřeny volumetricky užitím dusíku jako adsorptiva. Měření probíhalo v celém rozsahu relativních tlaků a naměřena byla adsorpční i desorpční část izoterem. Před samotným měřením byl vzorek vyčištěn vysokým vakuem po dobu 12 hodin. BET analýza byla provedena v rozsahu relativních tlaků přibližně 0,12–0,28.

2.4.5. In-situ rentgenová difrakce

Pro potvrzení strukturního propojení obou kovů v rámci krystalické struktury vzorků byla použita in-situ rentgenová difrakce. Jedná se o modifikaci metody práškové XRD, při které je studovaný vzorek umístěn uvnitř reakční komory nacházející se mezi rentgenkou a detektorem. Tato reakční komora umožňuje sledovat difrakční záznamy vzorků vystavených různým teplotním programům a reakčním atmosférám. Díky tomu lze sledovat jejich fázové transformace v závislosti na teplotě nebo čase [39].

Přístrojové vybavení a experimentální uspořádání

K difraktometru D8 ADVANCE byla na místo držáku vzorku připojena reakční komora XRK 900 od firmy Anton Paar. Průběh měření je ovládatelný a nastavitelný pomocí měřicího softwaru.

Difrakční záznamy všech vzorků byly pořízeny při vzrůstajících teplotách v rozsahu (30–750) °C s krokem 10 °C. Pro každý teplotní krok byl změřen difrakční záznam při konstantní teplotě po dobu 10 minut. U získaných dat byla provedena kvalitativní fázová analýza pomocí softwaru DIFRAC.EVA. Při této analýze hledá software největší shodu naměřených dat s difraktogramy v databázi COD. Poměrové zastoupení jednotlivých zjištěných fází bylo následně odhadnuto pomocí Rietveldovy analýzy. K tomu byl využit software MAUD [40].

3. Výsledky a diskuze

3.1. Chemická příprava vzorků

Produkty reakcí jsou zobrazené na obrázku 6. Na tomto obrázku je kromě vzorků KB série i vzorek KM_1_mmol_opak, který sloužil k ověření reprodukovatelnosti postupu přípravy, ale jeho charakterizace není součástí této práce. Všechny vzorky jsou podle očekávání tvořeny žlutým práškem. Jednotlivé vzorky se od sebe vzájemně mírně liší odstínem dle přidaného kovu. Dále je z množství produktu patrné, že vzorek KB02_Ni měl oproti ostatním menší výtěžnost reakce.



Obrázek 6 Připravené vzorky.

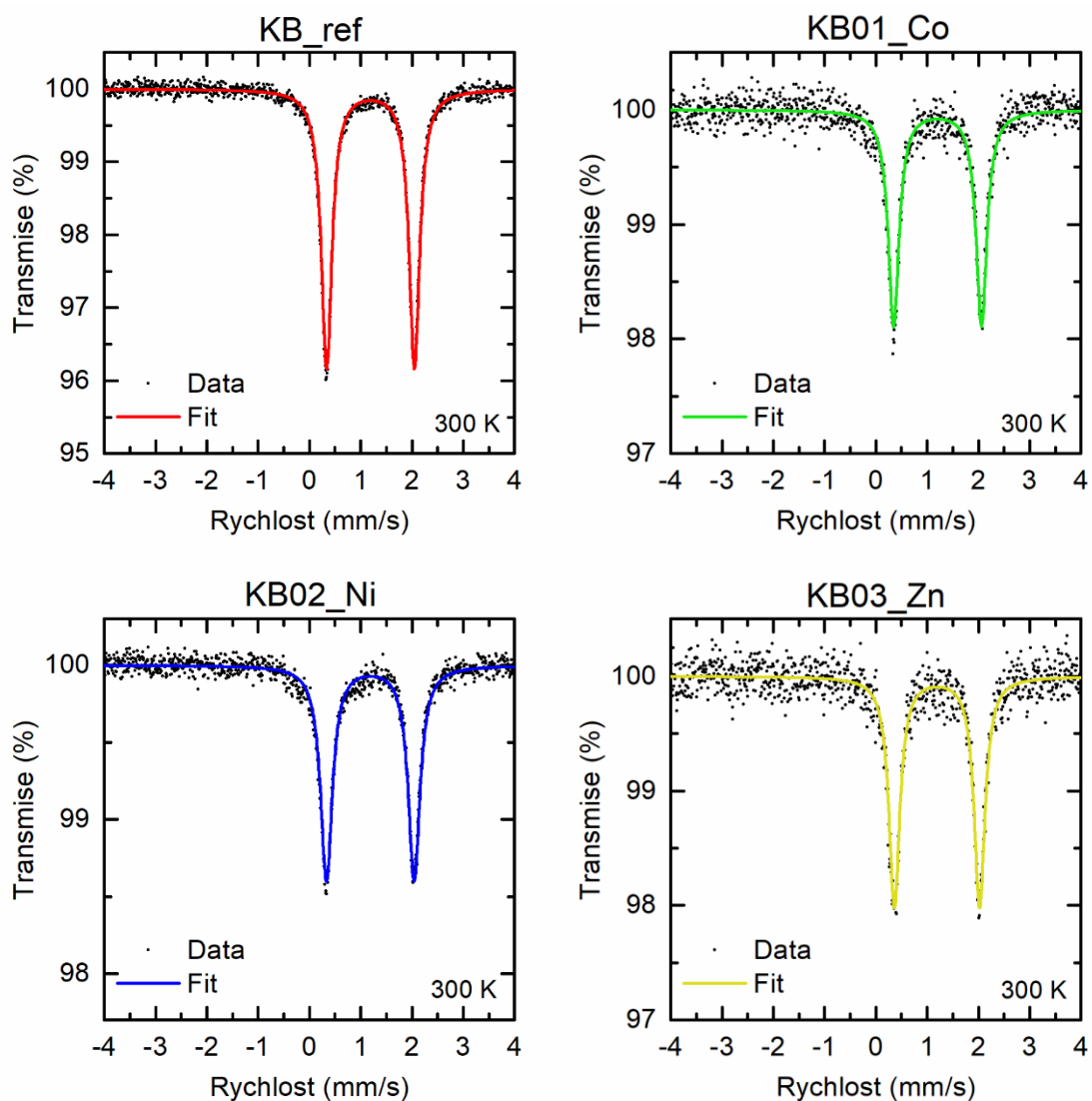
3.2. Mössbauerova spektroskopie

Výsledkem měření Mössbauerovských spekter byl u všech vzorků dublet, viz Obrázek 7. Pro lepší přehlednost jsou spektra jednotlivých vzorků vykreslena jinou barvou. Toto barevné přiřazení je dále udržováno v celé práci. Hodnoty hyperjemných parametrů jednotlivých vzorků jsou uvedeny v Tabulce 2. Tyto hodnoty jsou ve shodě s hodnotami naměřenými v předchozích pracích zabývajících se šřavelany [28], [29], a s těmi uvedenými v literatuře [41]. Spektra tedy potvrzují, že se ve všech případech podařilo připravit šřavelany. Není však téměř viditelný rozdíl mezi hyperjemnými

parametry jednotlivých vzorků. Pouze u vzorku KB03_Zn je vidět rozdíl v kvadrupólovém štěpením o 0,05 mm/s oproti ostatním vzorkům.

Tabulka 2 Hodnoty hyperjemných parametrů jednotlivých vzorků.

Vzorek	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Šířka spektrální čáry (mm/s)
KB_ref	$1,19 \pm 0,02$	$1,71 \pm 0,02$	0,25
KB01_Co	$1,20 \pm 0,02$	$1,71 \pm 0,02$	0,25
KB02_Ni	$1,19 \pm 0,02$	$1,71 \pm 0,02$	0,28
KB03_Zn	$1,19 \pm 0,02$	$1,66 \pm 0,02$	0,26

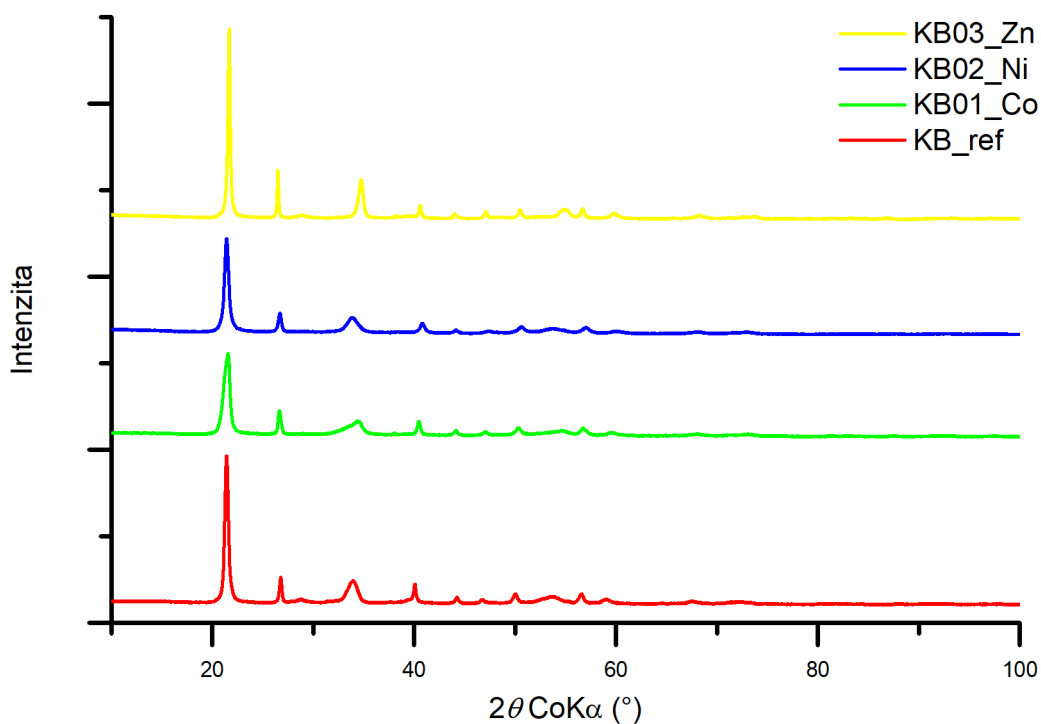


Obrázek 7 Mössbauerovská spektra jednotlivých vzorků.

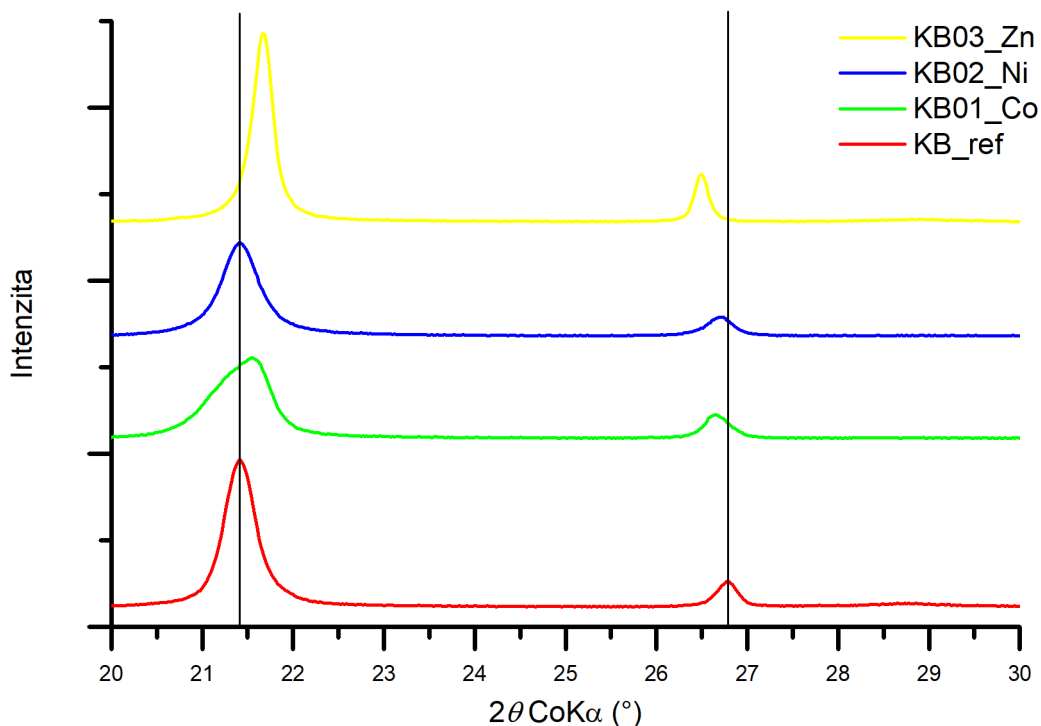
3.3. XRD – krystalická struktura

Difrakční záznamy všech vzorků jsou zobrazeny na Obrázku 8. Pozice difrakčních čar ukazují, že se ve všech případech jedná o strukturu β -fáze dihydrátů šťavelanů, viz modelový difrakční záznam na Obrázku 1. Z Obrázku 9, který je přiblížením prvních dvou difrakčních čar, je dále možné pozorovat mírný posun těchto difrakčních čar vůči referenčnímu vzorku. První difrakční čára odpovídající krystalové rovině 202 je posunutá směrem k vyšším hodnotám, zatímco druhá difrakční čára odpovídající krystalové rovině 004 je posunutá směrem k nižším hodnotám. Největší posun je pozorován pro vzorek KB03_Zn.

K potvrzení bimetalové struktury je dále potřeba detailní srovnání i s příslušnými monometalovými vzorky připravenými stejným postupem, nebo pozorování fázových přeměn za vzrůstající teploty. Vhodnější v tomto případě bylo pozorování fázových změn při in-situ XRD měření.



Obrázek 8 Difrakční záznamy jednotlivých vzorků.



Obrázek 9 Detail a porovnání poloh prvních dvou difrakčních čar všech vzorků.

3.4. Morfologie částic

SEM snímky jednotlivých vzorků jsou zobrazené na Obrázcích 10–13. Pro jejich lepší srovnání jsou vždy vlevo představené snímky pořízené se zvětšením 10 000 krát a vpravo snímky pořízené se zvětšením zhruba 50 000 krát. Snímky na levé straně tak ukazují pohled na větší oblast, díky čemuž lze vyhodnotit uniformitu velikosti částic, zatímco snímky na pravé straně ukazují detail tvaru.

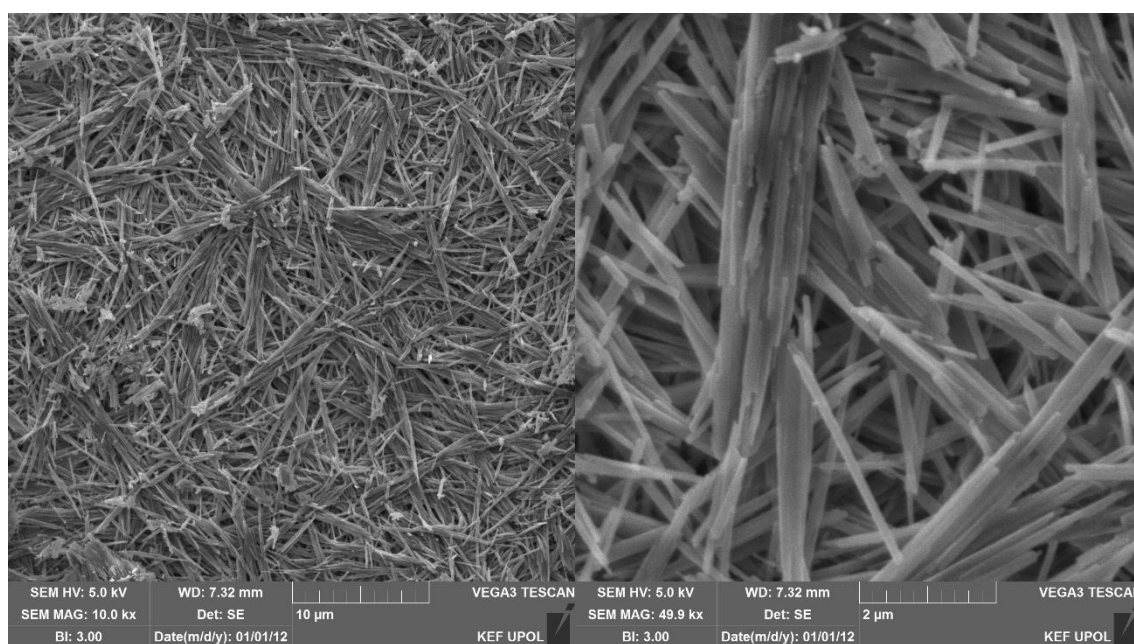
Ze snímků je patrné, že se ve všech případech podařilo připravit podlouhlé částice. Zároveň je ale vidět, že bimetalové šťavelany nevytvořily tak dlouhé a úzké jehličkovité útvary jako jednoduchý šťavelan železnatý. Jedním z možných vlivů je použití chloridů příslušných kovů jako reaktantů. Jak bylo ukázáno v předchozí práci [28], částice šťavelanu železnatého připraveného s použitím chloridu železnatého jako reaktantu nedosahovaly tak velkého poměru rozměrů (délka ku šířce), jako částice připravené s užitím síranu diamono-železnatého.

Porovnáním snímků je vidět, že částice s největšími rozměry vytvořil šťavelan železnato-zinečnatý, zatímco částice s nejmenšími rozměry vytvořil šťavelan železnato-

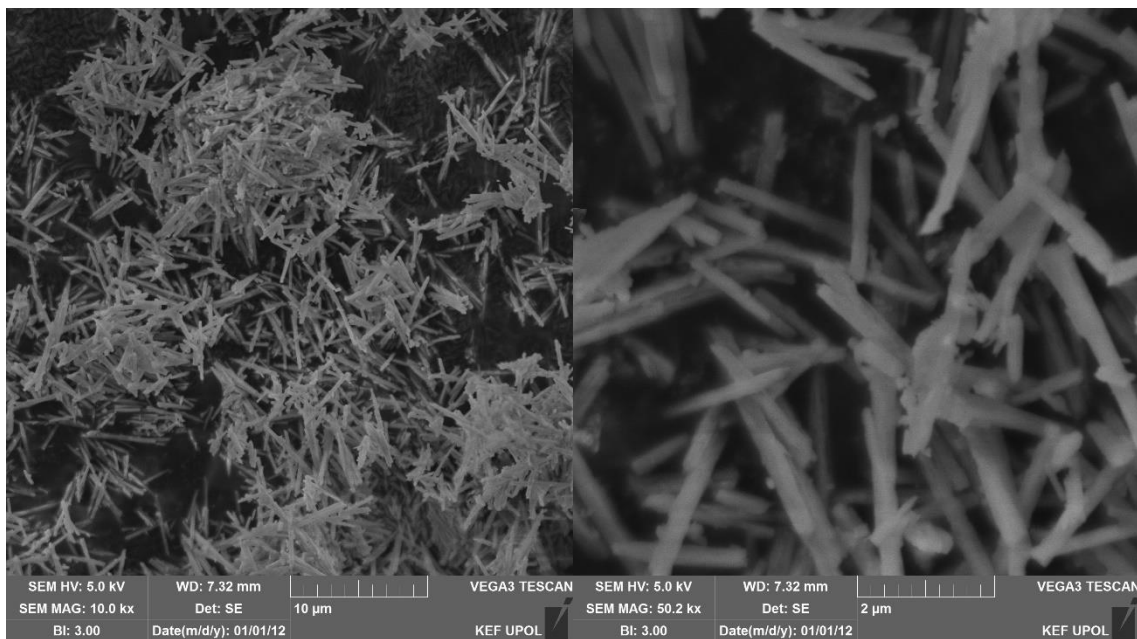
nikelnatý. Odhad rozměrů částic byl stanoven měřením na několika dobře rozlišitelných částicích na jednotlivých snímcích. Odhady jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3 Přibližné rozměry částic jednotlivých vzorků.

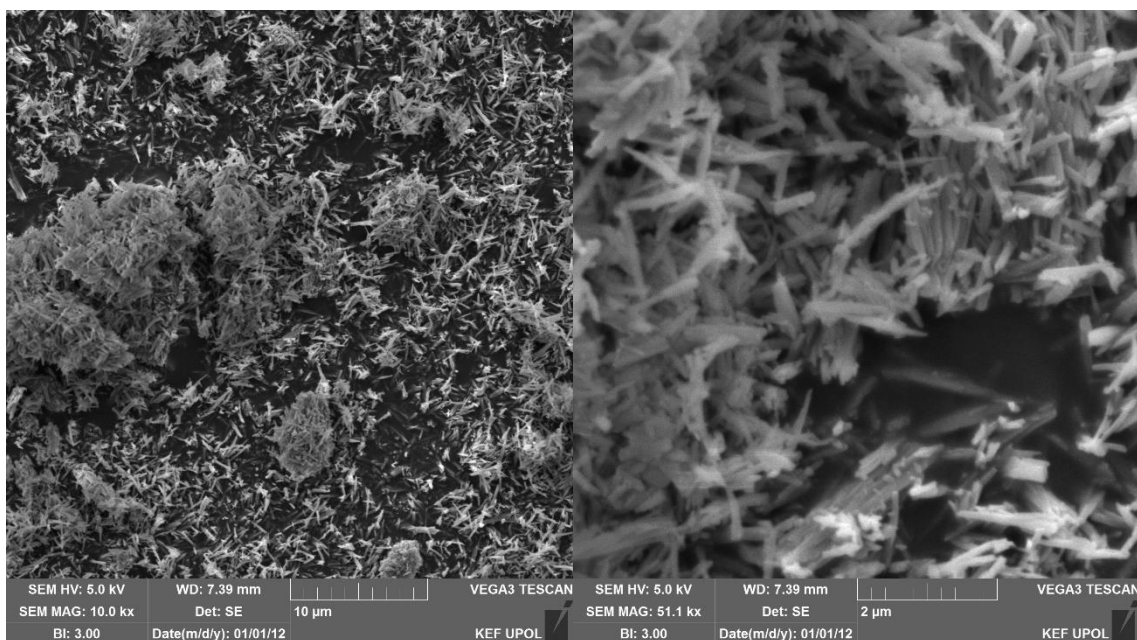
Vzorek	Šířka (nm)	Délka (nm)
KB_ref	100–150	<10 000
KB01_Co	190–220	<5 000
KB02_Ni	100–140	<1 000
KB03_Zn	320–450	<5 000



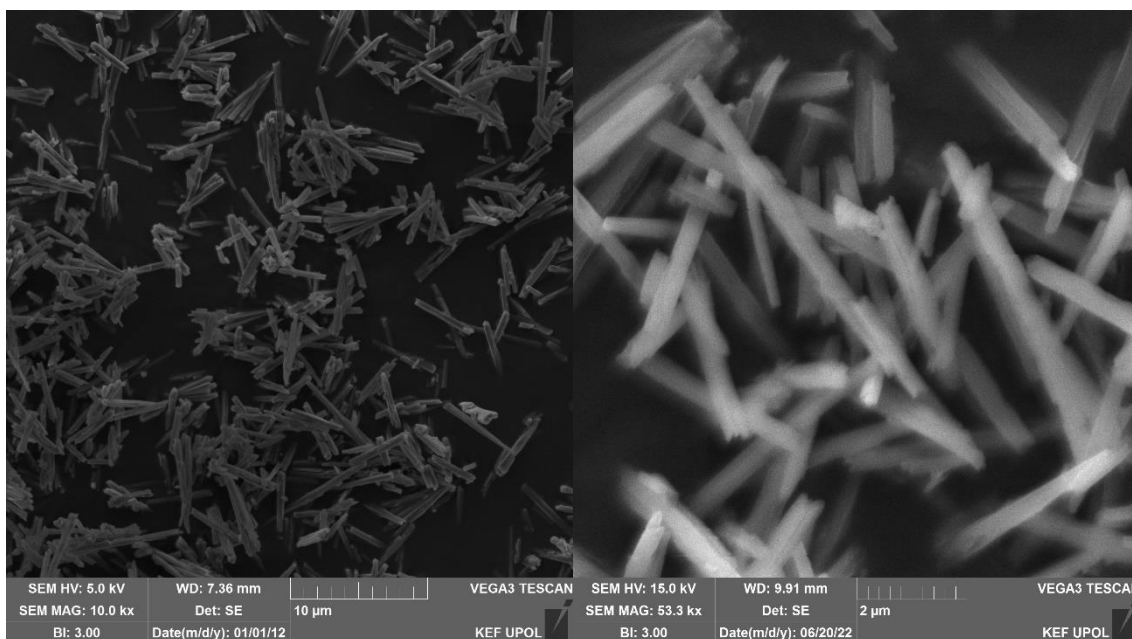
Obrázek 10 SEM snímky vzorku KB_ref pořízené při různých hodnotách zvětšení.



Obrázek 11 SEM snímky vzorku KB_01_Co pořizené při různých hodnotách zvětšení.



Obrázek 12 SEM snímky vzorku KB_02_Ni pořizené při různých hodnotách zvětšení.



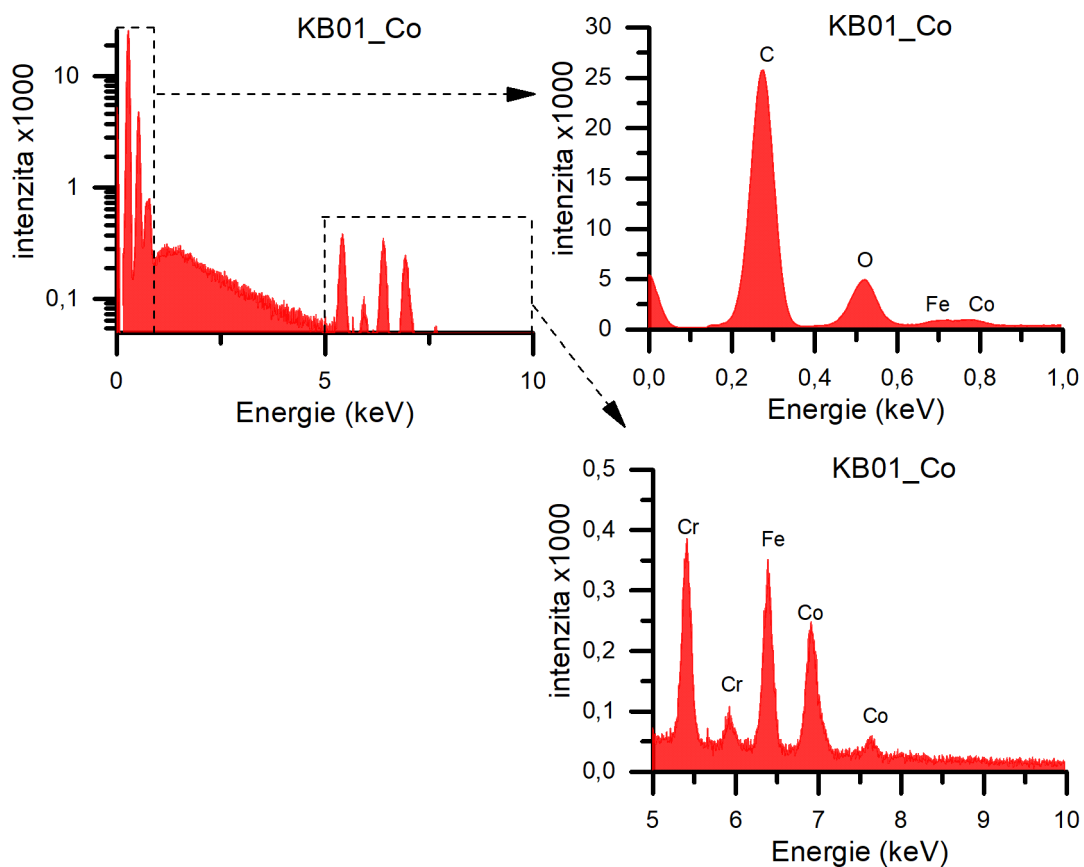
Obrázek 13 SEM snímky vzorku KB_03_Zn pořízené při různých hodnotách zvětšení.

3.5. Prvková analýza

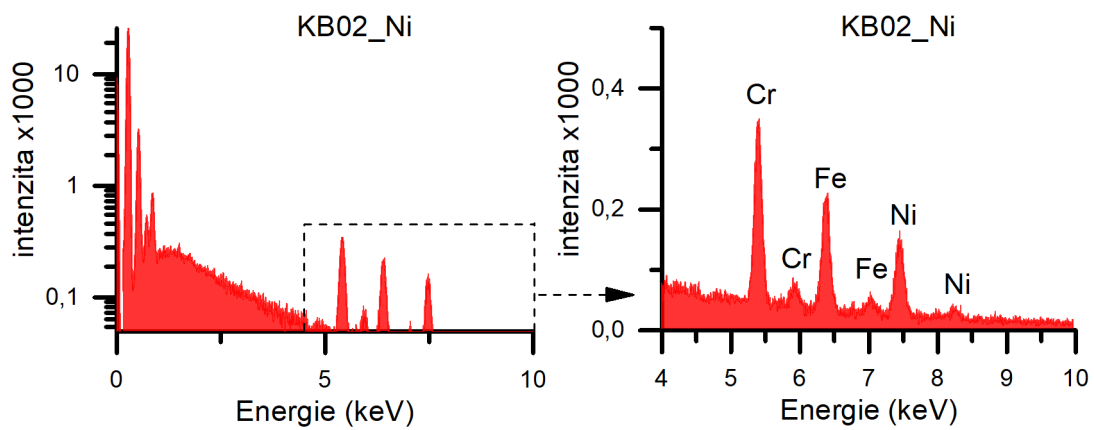
Prvková analýza EDX potvrdila u všech vzorků rovnoměrné rozložení obou použitých kovů. V jejich spektrech jsou vidět zřetelně spektrální čáry uhlíku, kyslíku, železa, příslušného kovu a chromu, viz Obrázky 14–16. Kvantitativní vyhodnocení zároveň ukazuje, že ve všech vzorcích se oba kovy vyskytují v téměř stejném množství, viz Tabulka 4, přestože jejich reaktanty byly zvoleny v poměru 1:2. Důvodem by pravděpodobně mohla být oxidace části železnatých iontů na železité a jejich navázání do rozpustných sloučenin. Jedná se však o neověřenou domněnku. U vzorku KB03_Zn bylo také detekováno nepatrné množství sodíku, konkrétně v zastoupení jednotek procent. Tento výskyt může představovat nezreagovaný šřavelan sodný či nevymyté zbytky SDS.

Tabulka 4 Hodnoty atomárního zastoupení použitých kovů.

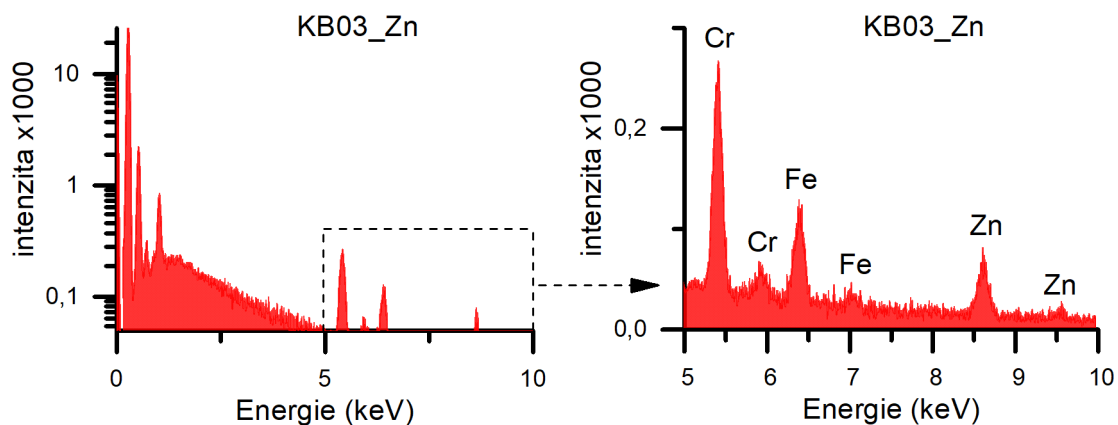
Vzorek	Normované atomární zastoupení železa (%)	Normované atomární zastoupení druhého kovu (%)
KB01_Co	51±1	48±1
KB02_Ni	56±1	44±1
KB03_Zn	47±1	53±1



Obrázek 14 EDX spektrum vzorku KB01_Co.



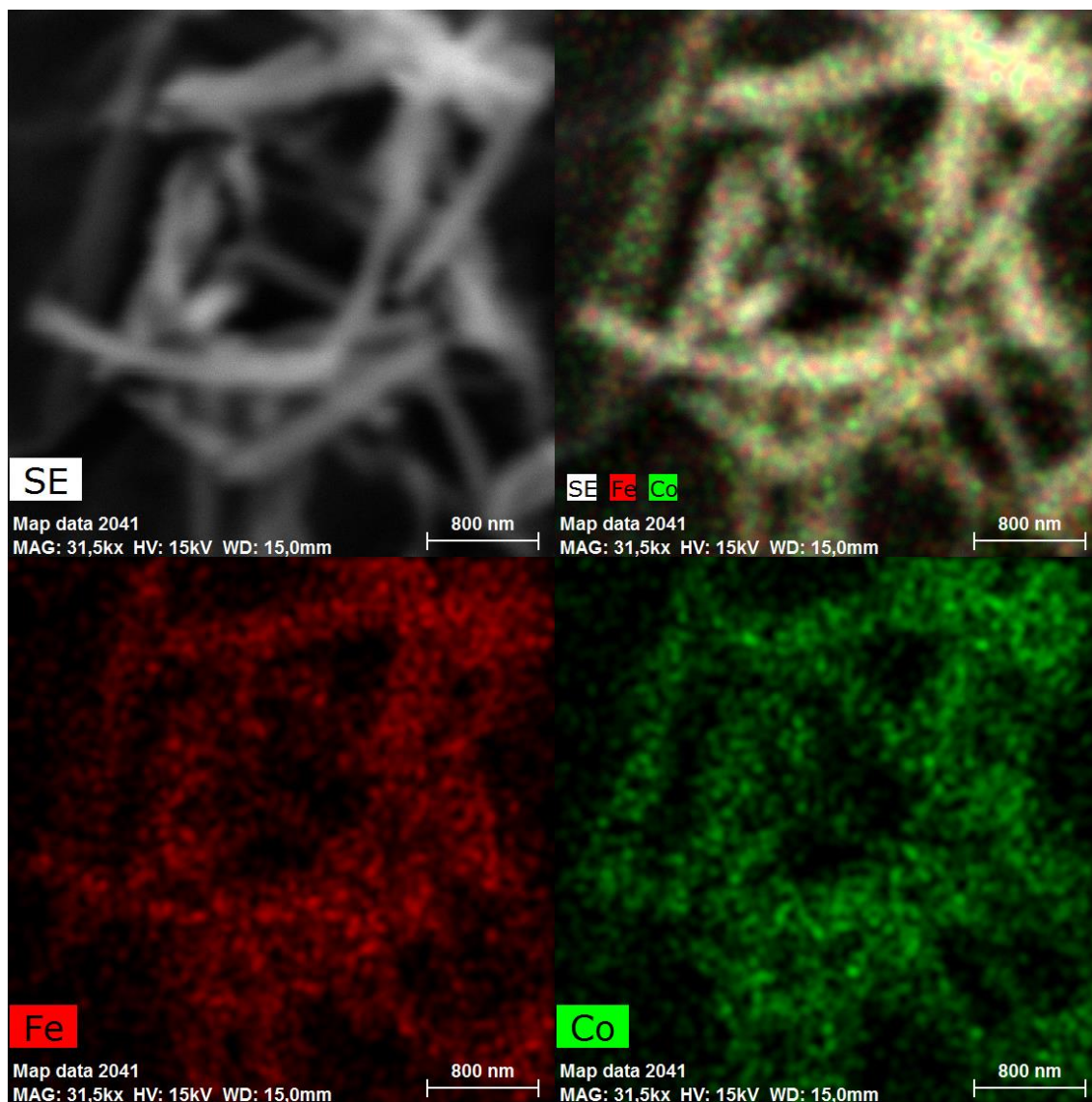
Obrázek 15 EDX spektrum vzorku KB02_Ni.



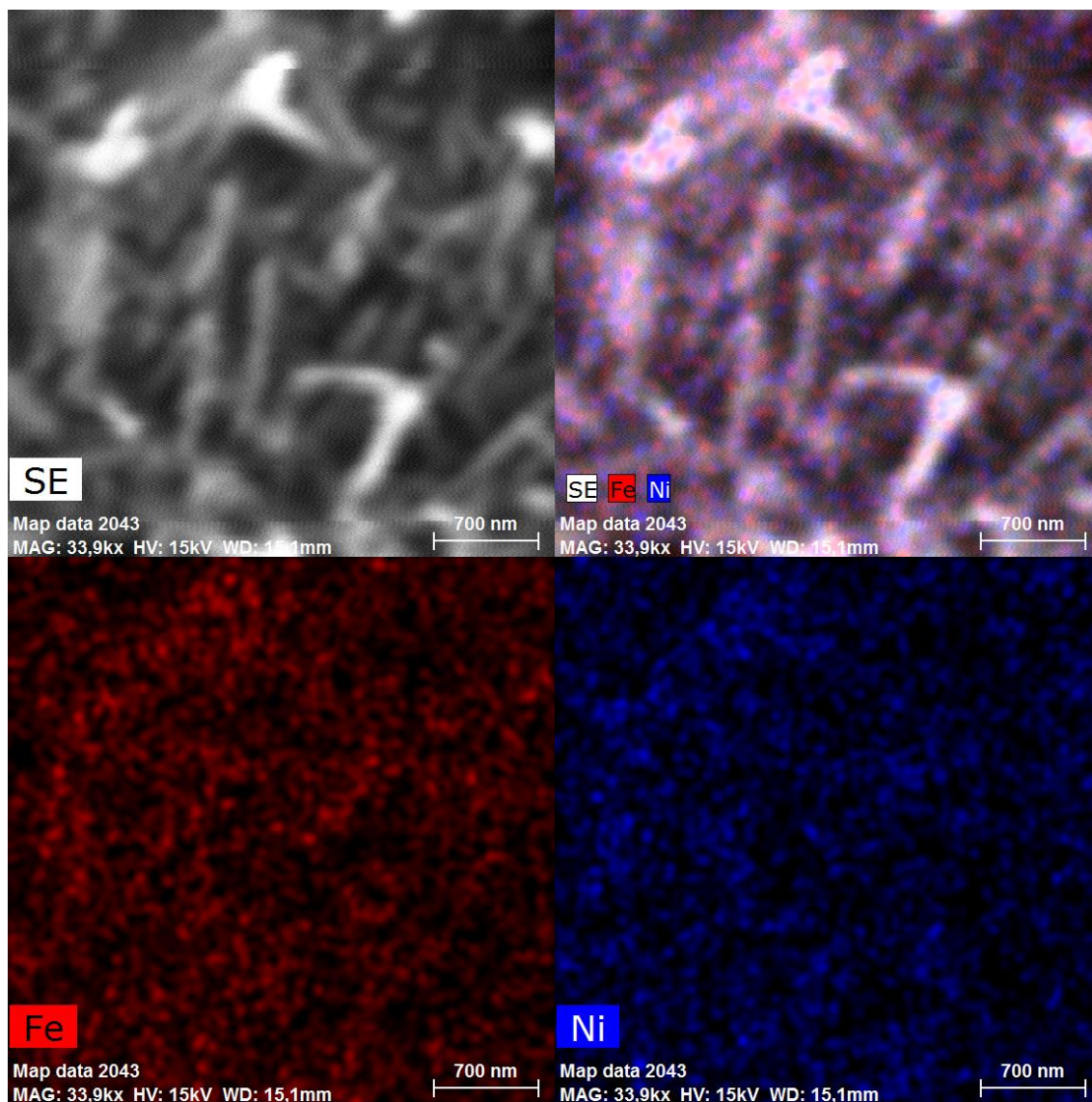
Obrázek 16 EDX spektrum vzorku KB03_Zn.

Mapy zastoupení jednotlivých studovaných prvků jsou vyobrazené na obrázcích 17–19. Každý z těchto obrázků se skládá ze čtyř částí. Vlevo nahoře je vyobrazen snímek pořízený v režimu sekundárních elektronů, na kterém bylo mapování provedeno, Vpravo nahoře je vyobrazena mapa zastoupení obou studovaných kovů. Zastoupení každého kovu zvlášť je pak vyobrazeno vlevo a vpravo dole. Každému kovu byla v mapování přiřazena jiná barva odpovídající barevnému značení jednotlivých vzorků v celé práci.

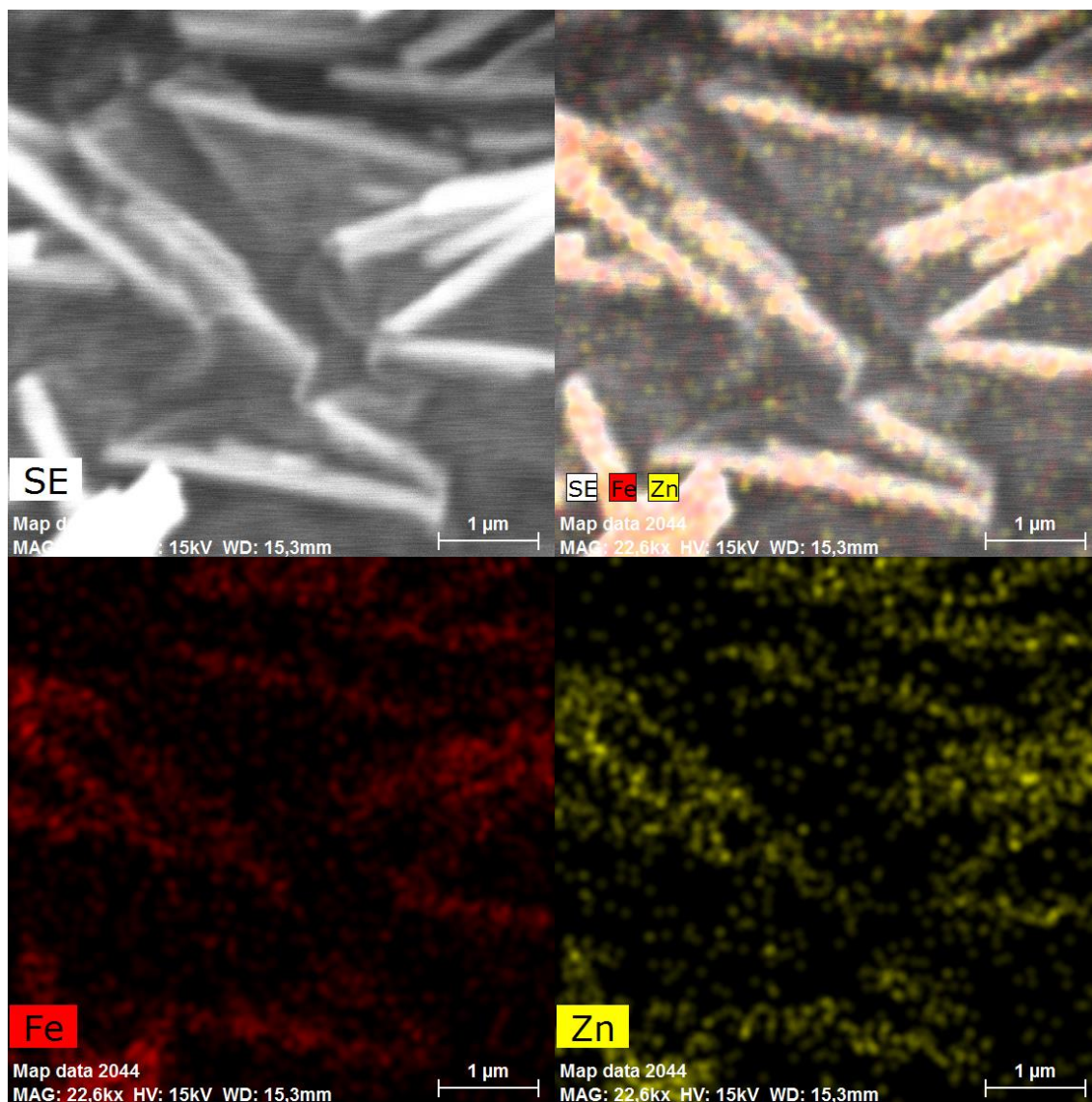
Na mapách výskytu je vidět, že se u všech vzorků nachází oba příslušné kovy v celém objemu částic a jsou v nich rozloženy rovnoměrně. Tento výsledek indikuje, že se podařilo oba kovy do struktury úspěšně navázat.



Obrázek 17 Mapa EDX měření vzorku KB01_Co: vpravo nahoře SEM snímek pořízený v režimu sekundárních elektronů, vlevo nahoře výskyt železa a kobaltu v tomto snímku, vlevo dole výskyt železa, vpravo dole výskyt kobaltu.



Obrázek 18 Mapa EDX měření vzorku KB02_Ni: vpravo nahoře SEM snímek pořízený v režimu sekundárních elektronů, vlevo nahoře výskyt železa a niklu v tomto snímku, vlevo dole výskyt železa, vpravo dole výskyt niklu.



Obrázek 19 Mapa EDX měření vzorku KB03_Zn: vpravo nahoře SEM snímek pořízený v režimu sekundárních elektronů, vlevo nahoře výskyt železa a zinku v tomto snímku, vlevo dole výskyt železa, vpravo dole výskyt zinku.

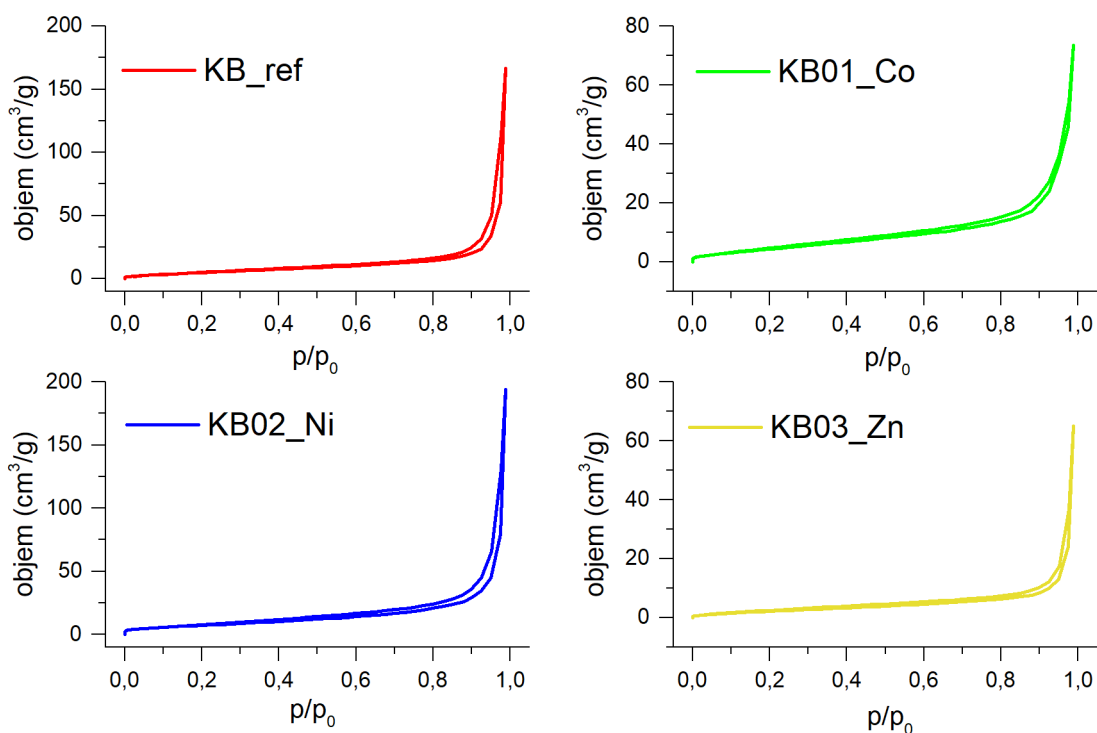
3.6. Specifická plocha povrchu

Výsledkem sorpčního měření všech vzorků byly izotermy typu II viz Obrázek 20. Tento typ izotermy odpovídá makroporézním vzorkům. Nepatrná hystereze je spíše výsledkem nejistoty měření z důvodu nízkých ploch povrchu a malého množství vzorku. Hodnoty specifických ploch povrchu jsou v Tabulce 5. Zjištěné hodnoty odpovídají očekávání podle vyhodnocení rozměrů částic pomocí SEM snímků. Podle těchto snímků jsou částice vzorku KB_ref a KB02_Ni nejmenší a částice vzorku KB03_Zn největší. Odpovídající trend pozorujeme u hodnot specifické plochy povrchu, kdy vzorek KB03_Zn ukazuje přibližně poloviční hodnotu oproti ostatním vzorkům. Hodnota specifické plochy povrchu vzorku KB02_Ni může být mírně zkreslena, protože tento vzorek byl před měřením podrcen v achátové třecí misce (při přípravě na XRD měření). Tento vliv by však podle souladu zjištěných hodnot s očekávanými měl být zanedbatelný.

Tabulka 5 Hodnoty specifické plochy povrchu jednotlivých vzorků.

Vzorek	Plocha povrchu ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
KB_ref	22 ± 1
KB01_Co	20 ± 1
KB02_Ni*	28 ± 1
KB03_Zn	10 ± 1

* ovlivnění vzorku drcením



Obrázek 20 Adsorpční izotermy jednotlivých vzorků.

3.7. In-situ XRD

In-situ XRD měření při narůstající teplotě ukázala 2 ostré fázové přechody u všech vzorků. První odpovídá dehydrataci šťavelanů a druhý přechodu na amorfni fázi, ve které se s rostoucí teplotou postupně dochází k třetímu finálnímu přechodu, kdy se zostřují difrakční čáry nově krystalizujících fází. U jednotlivých vzorků se teploty těchto přechodů mírně liší. Jejich konkrétní hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 6. Teplotní 2D mapy celého měření a konkrétní difrakční záznamy reprezentující jednotlivé zaznamenané fáze jsou vyobrazeny na Obrázcích 21–23.

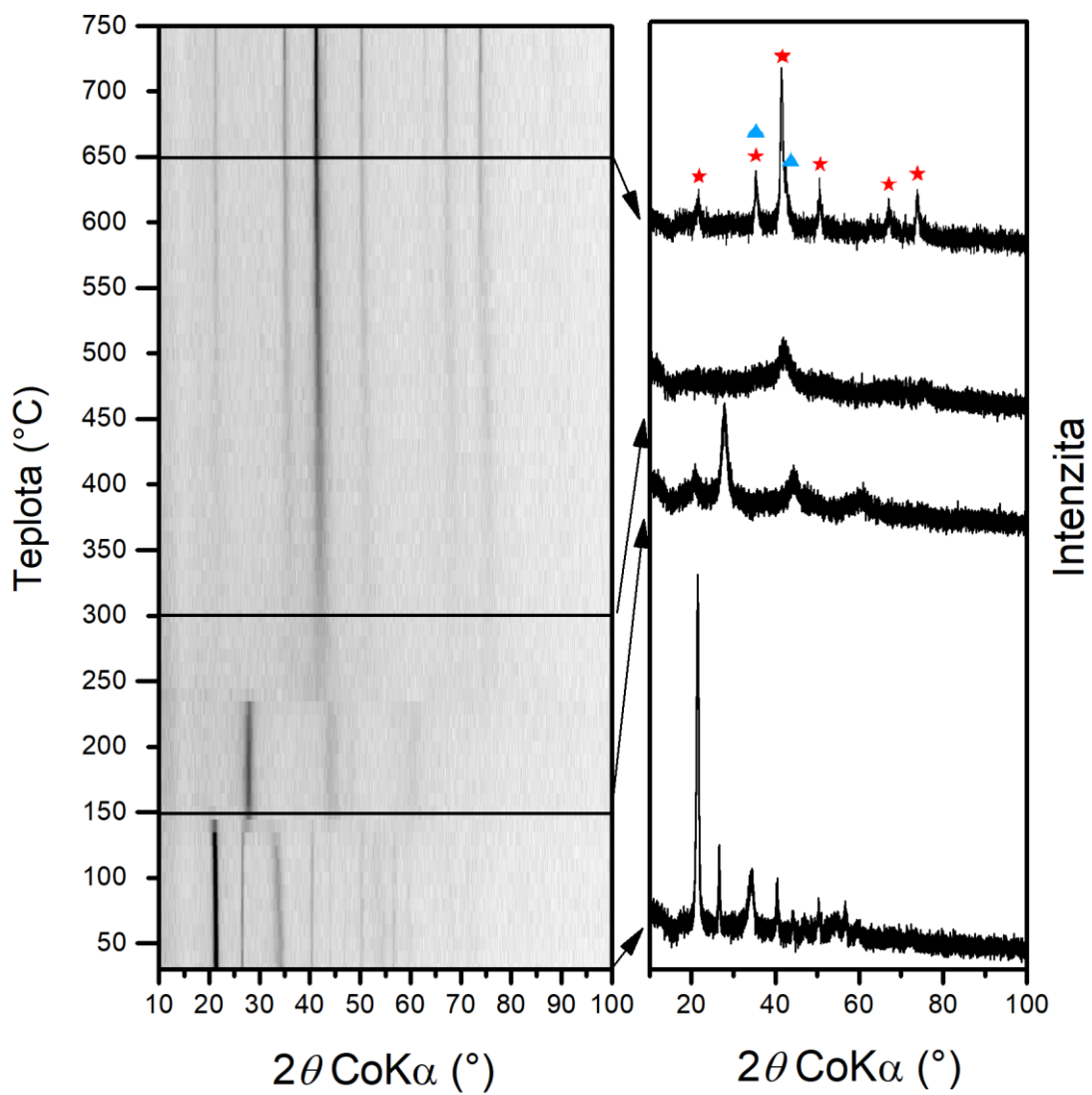
Ostrost zmíněných přechodů a přechod na amorfni fázi potvrzují strukturní propojení obou kovů. Jak zmiňuje Lisníková a kol. ve směsích jednoduchých šťavelanů dochází ke strukturním změnám u jednotlivých šťavelanů nezávisle na sobě, a fázové přechody jsou tedy neostře nebo zdvojené [8].

Fázová analýza provedená pro záznamy pořízené při 700 °C ukázala, že pozice difrakčních čar u všech vzorků odpovídají směsi feritů a oxidů kobaltu, respektive niklu a zinku. Tato směs vzniká v důsledku nevhodného poměru obou kovů pro tvorbu čistě feritové fáze.

Tabulka 6 Teploty fázových přechodů u jednotlivých vzorků.

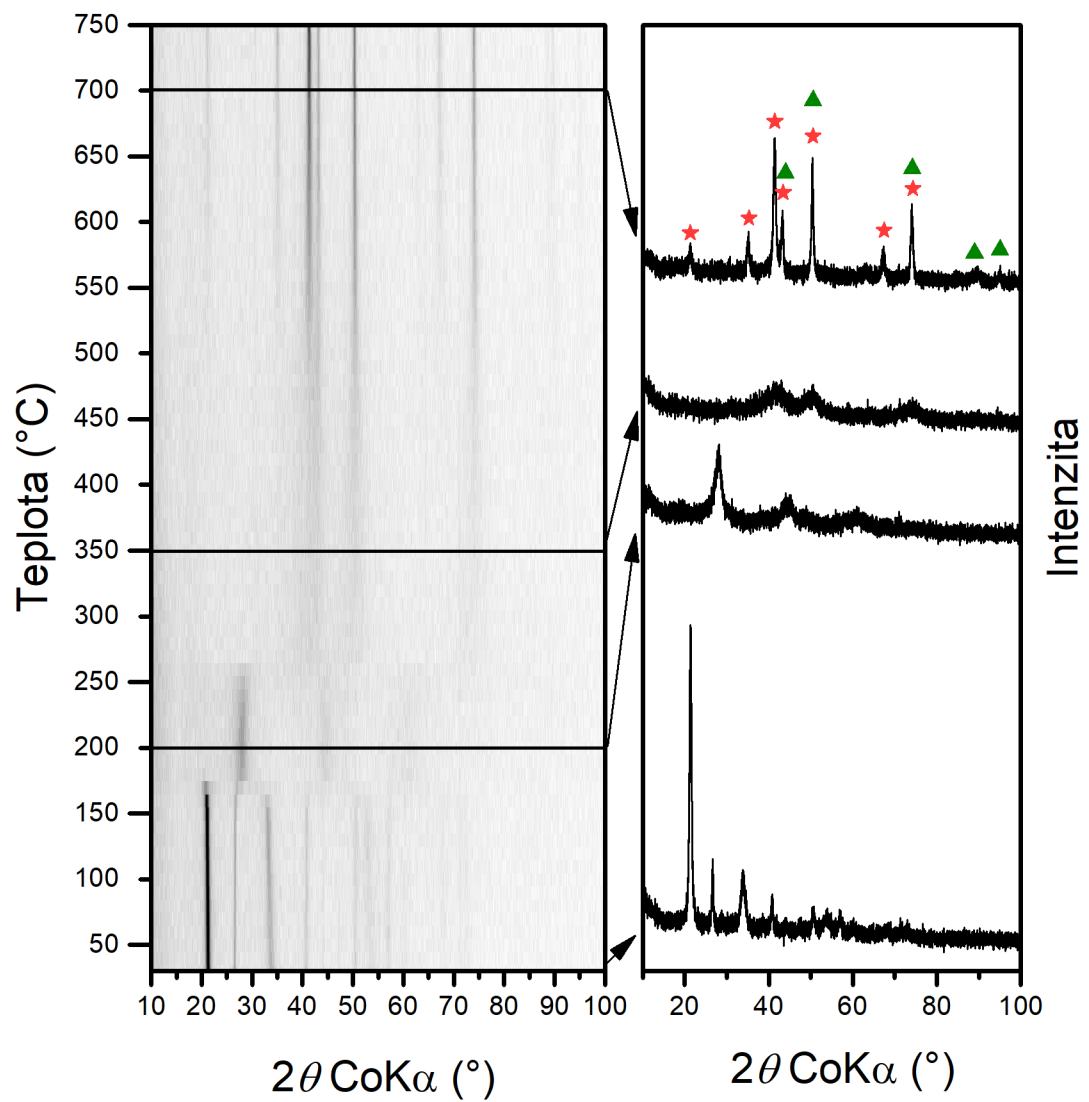
Vzorek	Teplota (°C) prvního fázového přechodu na dehydratovaný šťavelan	Teplota (°C) druhého fázového přechodu na amorfní fázi
KB01_Co	140	250
KB02_Ni	180	280
KB03_Zn	150	300

U vzorku KB01_Co jsou zřetelně pozorovatelné difrakční čáry kobaltového feritu CoFe_2O_4 a o něco méně výrazně i čáry oxidu kobaltnato-kobaltitého Co_3O_4 . Vzhledem k podobné krystalické struktuře těchto dvou fází jsou jejich čáry v částečném překryvu, což se projevuje rozšířením některých čar. Co_3O_4 je zde zároveň zastoupen pouze několika jednotkami procent.



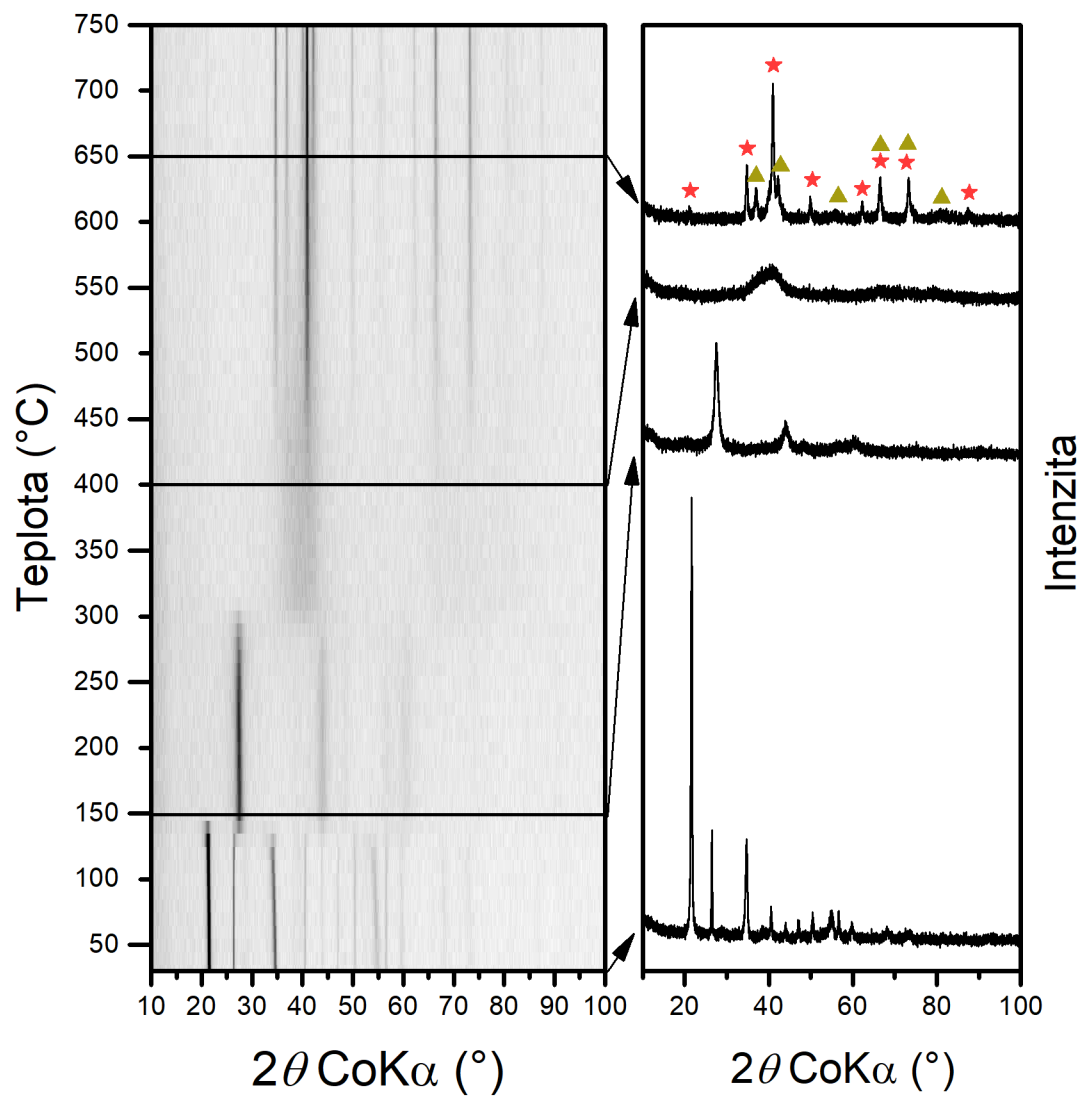
Obrázek 21 Záznam rentgenové in-situ difrakce vzorku KB01_Co: vpravo teplotní mapa měření, vlevo vybrané difrakční záznamy ukazující teplotní fázové transformace, červený symbol značí difrakční čáry CoFe_2O_4 , modrý symbol difrakční čáry Co_3O_4 .

Fázová analýza vzorku KB02_Ni poukázala na přibližně 90% zastoupení nikelnatého feritu NiFe_2O_4 , a přibližně 10% zastoupení oxidu nikelnatého NiO .



Obrázek 22 Záznam rentgenové in-situ difrakce vzorku KB02_Ni: vpravo teplotní mapa měření, vlevo vybrané difrakční záznamy ukazující teplotní fázové transformace, červený symbol značí difrakční čáry NiFe_2O_4 , zelený symbol difrakční čáry NiO .

U vzorku KB03_Zn bylo zjištěno přibližně 65% zastoupení zinečnatého feritu ZnFe_2O_4 a přibližně 35% zastoupení oxidu zinečnatého ZnO .



Obrázek 23 Záznam rentgenové in-situ difrakce vzorku KB03_Zn: vpravo teplotní mapa měření, vlevo vybrané difrakční záznamy ukazující teplotní fázové transformace, červený symbol značí difrakční čáry ZnFe_2O_4 , žlutý symbol difrakční čáry ZnO .

1. Závěr

Tato diplomová práce se zabývala přípravou bimetalových šťavelanů pomocí mikroemulzní techniky. První část práce byla věnována popisu struktury jednoduchých i bimetalových šťavelanů, jejich vlastností a využití. Bimetalové šťavelany obsahující krystalicky provázané železo a jiný kov v poměru 2:1 mohou sloužit jako vhodný prekurzor pro termickou dekompozici, při které vznikají spinelové ferity. Při této dekompozici se zachovává morfologie prekurzoru, proto je vhodné mít možnost morfologii kontrolovat již při jeho přípravě. Jako jedna z možností kontroly morfologie, velikosti a velikostní distribuce zde byla představena mikroemulzní technika. Tato technika spočívá v omezení reakčního prostoru do prostoru micel – „kapiček“ reakčního média obklopených stabilizačními molekulami surfaktantu. Toto omezení kontroluje velikost a přednostní krystalický růst vznikajících částic produktu.

Druhá část práce byla zaměřena na popis postupu přípravy, použitých chemikálií a laboratorního vybavení, včetně charakterizačních technik. Postup přípravy vycházel z poznatků autorčiny bakalářské práce, ve které byly mikroemulzní technikou připraveny částice šťavelanu železnatého s jehličkovou morfologií. Pro tuto práci byl tento postup modifikován na přípravu šťavelanů obsahujících kromě železa i kobalt, nikl a zinek. Použité charakterizační techniky byly zvoleny tak, aby pomohly prokázat bimetalovost připravených vzorků a jejich morfologii. Pro potvrzení šťavelanové struktury a bimetalovosti byla zvolena Mössbauerova spektroskopie, prášková rentgenová difrakce včetně vysokoteplotního in-situ měření a prvková mikroanalýza EDX. Morfologie byla studována pomocí skenovací elektronové mikroskopie a měření specifické plochy povrchu sorpcí plynu.

Ve třetí části práce byly sepsány a komentovány výsledky přípravy a charakterizace. Pomocí Mössbauerovy spektroskopie provedené za pokojové teploty byla prokázána struktura šťavelanu, difrakční záznamy pořízené při pokojové teplotě ukázaly, že se ve všech případech podařilo připravit šťavelany v jejich ortorombické β -modifikaci. Skenovací elektronová mikroskopie ukázala u všech vzorků uniformní jehličkovou morfologii, rozměry částic jednotlivých vzorků se mírně lišily. Šířka částic se pohybovala v řádech stovek nm a délka v řádech jednotek μm . EDX mikroanalýza prováděná stejným SEM mikroskopem prokázala rovnoměrné rozložení obou příslušných kovů v rámci celého objemu připravených vzorků. Její kvantitativní

vyhodnocení zároveň poukázalo, že se oba kovy ve struktuře nacházejí v poměru přibližně 1:1. Příčina ztráty iontů železa nebyla zjištěna. Měření specifické plochy povrchu ukázalo, že všechny vzorky kromě vzorku KB03_Zn mají specifickou plochu povrchu $\geq (20 \pm 1) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, vzorek KB03_Zn má tuto hodnotu poloviční. Tento výsledek byl podle snímků ze SEM očekávaný. Nakonec teplotní in-situ XRD ukázala dva ostré fázové přechody odpovídající těm pozorovaným u bimetalových šťavelanů, konkrétně dehydrataci a přechod na amorfní fázi. Amorfní fáze u všech vzorků postupně přecházela na krystalickou směs spinelových feritů a oxidů příslušných kovů. To poukazuje na úspěšné provázání obou použitých kovů ve šťavelanové struktuře.

V práci se úspěšně podařilo připravit a charakterizovat šťavelany s kombinací kovů železo-kobalt, železo-nikl a železo-zinek s jehličkovou uniformní morfologií. Stanovené cíle práce tím byly splněny. Na tuto práci lze navázat mikroemulzní přípravou dalších kovových kombinací šťavelanů a vyladěním postupu přípravy pro zachování poměru kovů 2:1.

Seznam použitých zdrojů

- [1] K. V. Krishnamurty, G. M. Harris, and V. S. Sastri, "The chemistry of the metal carbonato complexes," *Chem. Rev.*, vyd. 70, č. 2, str. 171–197, 1970, doi: 10.1021/cr60264a001.
- [2] E. J. Baran, "Natural iron oxalates and their analogous synthetic counterparts: A review," *Chemie der Erde*, vyd. 76, č. 3, str. 449–460, 2016, doi: 10.1016/j.chemer.2016.06.005.
- [3] A. Angermann and J. Töpfer, "Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate," *J. Mater. Sci.*, vyd. 43, č. 15, str. 5123–5130, 2008, doi: 10.1007/s10853-008-2738-3.
- [4] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, vyd. 44, č. 6, str. 1272–1276, 2011, doi: 10.1107/S0021889811038970.
- [5] N. Du, Y. Xu, H. Zhang, C. Zhai, and D. Yang, "Selective synthesis of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanowires via a single precursor: A general method for metal oxide nanowires," *Nanoscale Res. Lett.*, vyd. 5, č. 8, str. 1295–1300, 2010, doi: 10.1007/s11671-010-9641-y.
- [6] K. Nagase, K. Sato, and N. Tanaka, "Thermal Dehydration and Decomposition Reactions of Bivalent Metal Oxalates in the Solid State," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vyd. 48, č. 2, str. 439–442, 1975. doi: 10.1246/bcsj.48.439.
- [7] D. Dollimore, D. L. Griffiths, and D. Nicholson, "488. The thermal decomposition of oxalates. Part II. Thermogravimetric analysis of various oxalates in air and in nitrogen," *J. Chem. Soc.*, č. 0, str. 2617–2623, 1963, doi: 10.1039/JR9630002617.
- [8] J. Kopp, P. Novák, S. Lisníková, V. Vrba, and V. Procházka, "Co-Precipitation of Fe–Cu Bimetal Oxalates in an Aqueous Solution and Their Thermally Induced Decomposition," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vyd. 2021, č. 37, str. 3886–3895, 2021, doi: 10.1002/ejic.202100581.

- [9] S. Diodati *et al.*, “Coprecipitation of oxalates: An easy and reproducible wet-chemistry synthesis route for transition-metal ferrites,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, č. 5, str. 875–887, 2014, doi: 10.1002/ejic.201301250.
- [10] A. Z. Patashinski, R. Orlik, K. Paclawski, M. A. Ratner, and B. A. Grzybowski, “The unstable and expanding interface between reacting liquids: theoretical interpretation of negative surface tension,” *Soft Matter*, vyd. 8, č. 5, str. 1601–1608, 2012, doi: 10.1039/C1SM06590D.
- [11] M. A. Malik, M. Y. Wani, and M. A. Hashim, “Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials. 1st Nano Update,” *Arab. J. Chem.*, vyd. 5, č. 4, str. 397–417, 2012, doi: 10.1016/j.arabjc.2010.09.027.
- [12] J. Eastoe, M. J. Hollamby, and L. Hudson, “Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles,” vyd. 130, č. 2006, str. 5–15, 2007, doi: 10.1016/j.cis.2006.11.009.
- [13] D. Chen, G. Shen, K. Tang, Z. Liang, and H. Zheng, “AOT-Microemulsions-Based Formation and Evolution of PbWO₄ Crystals,” str. 11280–11284, 2004, doi: 10.1021/jp0377681.
- [14] W. Zhou, K. Tang, S. Zeng, and Y. Qi, “Room temperature synthesis of rod-like FeC₂O₄ · 2H₂O and its transition to maghemite, magnetite and hematite nanorods through controlled thermal decomposition,” *Nanotechnology*, vyd. 19, č. 6, 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/6/065602.
- [15] M. A. López-Quintela, C. Tojo, M. C. Blanco, L. García Rio, and J. R. Leis, “Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vyd. 9, č. 3–4, str. 264–278, 2004, doi: 10.1016/j.cocis.2004.05.029.
- [16] P. Barnickel and A. Wokaun, “Synthesis of metal colloids in inverse microemulsions,” *Mol. Phys.*, vyd. 69, č. 1, str. 1–9, Jan. 1990, doi: 10.1080/00268979000100011.
- [17] D. E. Zhang, X. M. Ni, H. G. Zheng, Y. Li, X. J. Zhang, and Z. P. Yang, “Synthesis of needle-like nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsion,” *Mater. Lett.*, vyd. 59, č. 16, str. 2011–2014, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.02.040>.

- [18] M. G. Spirin, S. B. Brichkin, and V. F. Razumov, "Synthesis and stabilization of gold nanoparticles in reverse micelles of aerosol OT and Triton X-100," *Colloid J.*, vyd. 67, č. 4, str. 485–490, 2005, doi: 10.1007/s10595-005-0122-4.
- [19] C. Petit, P. Lixon, and M. P. Pileni, "In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles," *J. Phys. Chem.*, vyd. 97, č. 49, str. 12974–12983, 1993, doi: 10.1021/j100151a054.
- [20] M. L. Steigerwald *et al.*, "Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vyd. 110, č. 10, str. 3046–3050, Květen 1988, doi: 10.1021/ja00218a008.
- [21] L. Motte, C. Petit, L. Boulanger, P. Lixon, and M. P. Pileni, "Synthesis of cadmium sulfide in situ in cadmium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate reverse micelle: polydispersity and photochemical reaction," *Langmuir*, vyd. 8, č. 4, str. 1049–1053, Duben 1992, doi: 10.1021/la00040a006.
- [22] E. Stathatos, P. Lianos, F. Del Monte, D. Levy, and D. Tsiourvas, "Formation of TiO₂ Nanoparticles in Reverse Micelles and Their Deposition as Thin Films of Glass Substrates," *Langmuir*, vyd. 13, č. 16, str. 4295–4300, Srpen 1997, doi: 10.1021/la9701642.
- [23] J. Shi and H. Verweij, "Synthesis and purification of oxide nanoparticle dispersions by modified emulsion precipitation," *Langmuir*, vyd. 21, č. 12, str. 5570–5575, 2005, doi: 10.1021/la0500474.
- [24] D. H. Chen and C. J. Chen, "Formation and characterization of Au-Ag bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsions," *J. Mater. Chem.*, vyd. 12, č. 5, str. 1557–1562, 2002, doi: 10.1039/b110749f.
- [25] M. Y. Han, W. Huang, C. H. Chew, L. M. Gan, X. J. Zhang, and W. Ji, "Large nonlinear absorption in coated Ag₂S/CdS nanoparticles by inverse microemulsion," *J. Phys. Chem. B*, vyd. 102, č. 11, str. 1884–1887, 1998, doi: 10.1021/jp972877z.
- [26] S. Xing, Y. Chu, X. Sui, and Z. Wu, "Synthesis and characterization of polyaniline in CTAB/hexanol/water reversed micelle," *J. Mater. Sci.*, vyd. 40, č. 1, str. 215–218, 2005, doi: 10.1007/s10853-005-5711-4.

- [27] K. Krauel, N. M. Davies, S. Hook, and T. Rades, "Using different structure types of microemulsions for the preparation of poly(alkylcyanoacrylate) nanoparticles by interfacial polymerization," *J. Control. Release*, vyd. 106, č. 1–2, str. 76–87, 2005, doi: 10.1016/j.jconrel.2005.04.013.
- [28] K. Míčková, "Mikroemulzní příprava šťavelanu železnatého s definovanou morfologií," Bakalářská práce, Univerzita Palackého v Olomouci, 2020.
- [29] Lisníková Soňa, "Koprecipitace bimetalových šťavelanů," Bakalářská práce, Univerzita Palackého v Olomouci, 2020.
- [30] M. Mašláň, "Mössbauerova spektroskopie," *Vydav. Univerzity Palackého v Olomouci*, p. 43, 1993.
- [31] V. Procházka, "Neobvyklá Mössbauerova spektroskopie," *Univerzita Palackého v Olomouci*, p. 184, 2014.
- [32] Z. Klencsár, E. Kuzmann, and A. Vértes, "User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vyd. 210, č. 1, str. 105–118, 1996, doi: 10.1007/BF02055410.
- [33] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vyd. 45, č. 4, str. 289–299, 2015, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [34] P. Čapková, "Rtg Difrakce V Materiálovém Výzkumu," *Přírodovědecká Fak. Univerzity J.E. Purkyně V Ústí nad Labem*, 2011.
- [35] V. Jakeš, "Difraktometrie," *VŠCHT Praha*, 2018. [Online]. Dostupné z: <https://uach.vscht.cz/vybaveni/difraktometrie>
- [36] "Crystallography Open Database." [Online]. Dostupné z: <http://www.crystallography.net/cod/index.php>
- [37] M. Vůjtek, R. Kubínek, and M. Mašláň, *Nanoskopie*, 1. Univerzita Palackého v Olomouci, 2012.
- [38] F. Rouquerol, J. J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, and G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press, 2014.

- [39] B. V. Heger, “Studium tepelných transformací šřavelanů metodou rentgenové práškové difrakce,” Diplomová práce, Univerzita Palackého v Olomouci, 2021.
- [40] “MAUD: Materials Analysis Using Diffraction.” [Online]. Dostupné z: <http://maud.radiographema.eu> [cit. 20. 7. 2022]
- [41] J. Kopp, P. Novák, J. Kašlík, and J. Pechoušek, “Preparation of magnetite by thermally induced decomposition of ferrous oxalate dihydrate in the combined atmosphere,” *Acta Chim. Slov*, vyd. 66, str. 455–465, 2019.

Seznam použitých symbolů a zkratek

SDS	Dodecylsíran sodný (chemický vzorec $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$)
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
BSE	Zpětně odražené elektrony
SE	Sekundární elektrony
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
EDS/ EDX	Energy Dispersive Spectrometry
WDS	Wavelength Dispersive Spectrometer
BET	Vyhodnocení specifické plochy povrchu pomocí sorpce plynu
XRD	Rentgenová difrakce
RTG	Rentgenové záření
COD	Crystallography Open Database
K_α, K_β	Označení spektrálních čar charakteristického rentgenového záření
$K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}$	Označení subkomponent spektrální čáry charakteristického rentgenového záření
$\text{Co}K_\alpha$	Označení spektrální čáry kobaltové rentgenky
δ	Izomerní posuv
ΔE_Q	Kvadrupólové štěpení
d_{hkl}	Vzdálenost dvou krystalických rovin
θ	Velikost úhlu dopadajícího rentgenového paprsku
λ	Vlnová délka záření
n	Řád difrakce
h	Planckova konstanta
m_e	Hmotnost elektronu
v	Rychlost urychleného elektronu

U	Urychlovací napětí
m_0	Klidová hmotnost elektronu
e	Elementární náboj
n_a	Množství adsorbátu
n_m	Množství adsorbátu v monovrstvě
C	Konstanta vyjadřující míru interakce
$\frac{p}{p_0}$	Relativní tlak